

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program B2341 – Strojírenství

Materiály a technologie

zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny

Crystallization of PLA composites with natural fibers

Gabriela Mašková

KSP - TP – B

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Luboš Běhálek - *TU v Liberci*

Konzultant bakalářské práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld - *TU v Liberci*

Rozsah práce a příloh:

Počet stran	49
Počet tabulek	7
Počet obrázků	33
Počet příloh	2

Datum: 24. 5. 2013

ANOTACE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: B2341 - Strojírenství

Student: Gabriela Mašková

Téma práce: Krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny

Crystallization of PLA composites with natural fibers

Číslo BP: KSP - TP - B

Vedoucí BP: Ing. Luboš Běhálek - *TU v Liberci*

Konzultant BP: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld - *TU v Liberci*

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá vlivem přírodních vláken na průběh primární a sekundární krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny (banánu, konopí, bavlny, sóji a bambusu). Dále byl zkoumán vliv rychlosti chlazení na krystalizaci PLA kompozitů s 30 hm. % banánových a konopných vláken. Měření bylo provedeno pomocí metody DSC.

Abstract:

This thesis deals with the effect of natural fibers on the course of primary and secondary (cold) crystallization of PLA composites with natural fibers (banana, hemp, cotton, soy and bamboo). Further, the effects of cooling speed on crystallization of PLA composites with 30 wt.% banana and hemp fibers. Measurements were performed using a DSC method.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 24. května 2013

.....
Gabriela Mašková
Rybníček 17
506 01 Jičín

Poděkování:

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Luboši Běhálkovi za čas strávený konzultacemi a pomoc při zpracování bakalářské práce. Dále bych poděkovala Ing. Miroslavě Maršálkové, Ph.D. za umožnění přístupu do laboratoří termických analýz na Fakultě textilní TU v Liberci a v neposlední řadě velký dík patří mé rodině za podporu a pomoc při studiu.

OBSAH

1 Úvod	- 9 -
2 Teoretická část	- 10 -
2.1 Krystalizace polymerů	- 10 -
2.1.1 Podstata krystalizace	- 11 -
2.1.2 Faktory ovlivňující krystalizaci polymerů	- 17 -
2.2 Charakteristika PLA polymeru	- 20 -
2.2.1 Vlastnosti PLA polymeru	- 22 -
2.2.2 Aplikace PLA polymeru	- 23 -
3 Experimentální část	- 24 -
3.1 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)	- 24 -
3.2 Charakteristika kompozitů s přírodními vlákny a PLA matricí	- 25 -
3.3 Studium krystalizace kompozitů pomocí DSC metody	- 26 -
3.3.1 DSC kalorimetr	- 26 -
3.3.2 Příprava vzorků a postup měření	- 27 -
4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse	- 35 -
4.1 Vyhodnocení vlivu přírodních vláken na krystalizaci výstřiku kompozitů s PLA matricí	- 35 -
4.2 Vyhodnocení vlivu rychlosti chlazení na krystalizaci PLA kompozitu	- 43 -
5 Závěr	- 46 -
Literatura	- 48 -
Přílohy	

Seznam použitých zkratk a symbolů

DSC	- diferenční snímací kalorimetrie
WAXS	- širokoúhlá difrakce záření X
SAXS	- malouhlová difrakce záření X
RTG	- rentgenové záření
PLA	- kyselina polymléčná (polylaktidová)
PET	- polyethylentereftalát
PGA	- kyselina polyglykolová
PLGA	- kyselina polymléčná – glykolová
D(+)	- stereoisomer značící pravotočivý směr otáčení polarizovaného světla
L(-)	- stereoisomer značící levotočivý směr otáčení polarizovaného světla
ΔG	- Gibbsova volná energie [J.g^{-1}]
ΔG_v	- krystalizační volná energie [J.g^{-1}]
G_K	- volná energie krystalické fáze [J.g^{-1}]
G_L	- volná energie amorfnní fáze [J.g^{-1}]
ΔG^*	- maximální krystalizační volná energie [J.g^{-1}]
H_K	- entalpie krystalické fáze [J.g^{-1}]
H_L	- entalpie amorfnní fáze [J.g^{-1}]
ΔH_{sc1}	- entalpie sekundární krystalizace v první oblasti [J.g^{-1}]
ΔH_{sc2}	- entalpie sekundární krystalizace v druhé oblasti [J.g^{-1}]
$\Delta H_{sc/1}$	- entalpie sekundární krystalizace v prvním ohřevu [J.g^{-1}]
$\Delta H_{sc/2}$	- entalpie sekundární krystalizace v druhém ohřevu [J.g^{-1}]
ΔH_m	- entalpie tání [J.g^{-1}]
ΔH_m^*	- entalpie plně krystalického podílu [J.g^{-1}]
ΔH_c	- entalpie primární krystalizace [J.g^{-1}]
S_K	- entropie krystalické fáze [$\text{J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]

S_L	- entropie amorfní fáze [$J.K^{-1} \cdot g^{-1}$]
T_g	- teplota skelného přechodu [$^{\circ}C$]
T_m	- teplota tání [$^{\circ}C$]
T_c	- teplota primární krystalizace [$^{\circ}C$]
T_{sc}	- teplota sekundární krystalizace [$^{\circ}C$]
T_m^0	- rovnovážná teplota tání [$^{\circ}C$]
x_{cm}	- krystalický podíl [%]
k	- rychlostní konstanta [-]
n	- Avramiho exponent [-]
$t_{0,5}$	- poločas krystalizace [s]

1 Úvod

Mezi významné odvětví materiálového výzkumu v současné době bezesporu patří polymerní materiály a jejich kompozity. Ze strany zpracovatelů jsou kladeny stále větší nároky na zlepšení jejich vlastností a rozšíření možností jejich aplikace. Vlastnosti materiálu, které závisí na mnoha faktorech, jsou ovlivněny také průběhem primární, popřípadě sekundární krystalizace, který lze ovlivnit chemickým složením, kinetickými podmínkami chlazení i technologickými parametry při jeho zpracování materiálu.

V současnosti se všechny hospodářsky vyspělé země snaží nejrůznějšími způsoby zastavit nebo alespoň omezit či zpomalit vliv konvenčních (syntetických) polymerů na životní prostředí. Pomocníkem jim mohou být biodegradovatelné polymery, jejichž nespornou výhodou je použití obnovitelných zdrojů jako výrobních surovin a likvidace, která probíhá rozkladem na vodu, oxid uhličitý a zbytkovou biomasu [1]. Jejich nevýhodou je vyšší cena oproti konvenčním polymerům, ovšem s ohledem na stále větší důraz na environmentální hledisko lze předpokládat, že s masivnější výrobou se cena biopolymerů sníží.

Polymerní matrice mohou být plněny skelnými vlákny, uhlíkovými vlákny, prášky kovů, apod. [2]. S ohledem na již zmiňovaný důraz na životní prostředí se v poslední době používají přírodní vlákna, která výrobek zlevní, napomohou k přírodnímu vzhledu materiálu, nezpůsobují opotřebení zpracovatelských strojů a zlepšují užité vlastnosti výrobku [3].

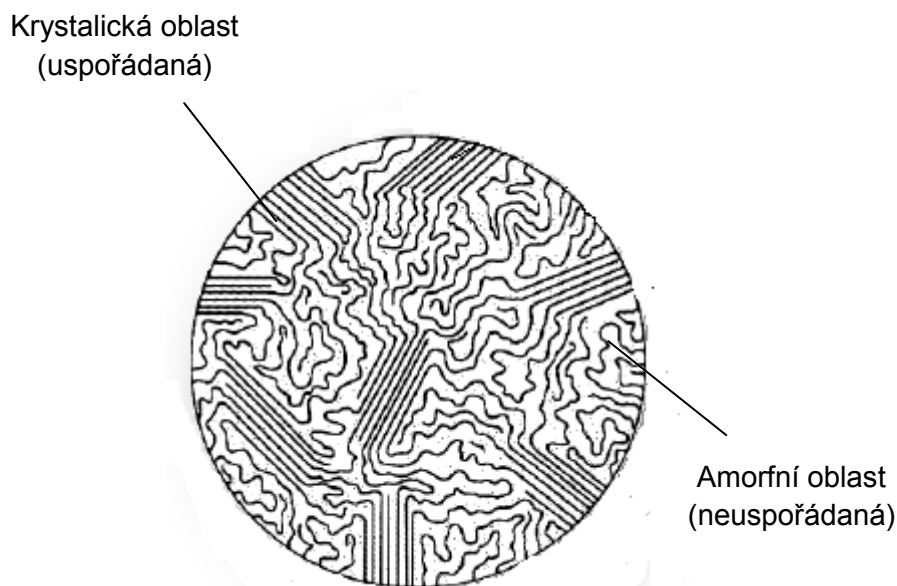
Tato bakalářská práce se zabývá studiem primární a sekundární krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny (banánu, konopí, bavlny, sóji a bambusu). Vzhledem k dosaženým výsledkům byly detailnějšímu zkoumání podrobeny kompozity s 30 hm. % banánových a konopných vláken, u kterých byl studován vliv rychlosti chlazení na krystalizaci těchto kompozitů. Ke studiu průběhu krystalizace PLA kompozitů byla použita diferenční snímací kalorimetrie (DSC).

2 Teoretická část

Teoretická část se s ohledem na zaměření bakalářské práce zabývá podstatou krystalizace polymerů a charakteristikou PLA materiálu.

2.1 Krystalizace polymerů

Krystalizace polymerů souvisí s uspořádaností v polymerních soustavách a spadá do oblasti morfologie polymerů. Předmětem morfologie polymerů je studium prostorového uspořádání makromolekul, pro které se ustálil výraz nadmolekulární. Dalším ustáleným výrazem je fázová struktura. Tento termín se obvykle používá u vícefázových polymerních soustav. Morfologie polymerů zahrnuje stupeň krystalizace, tvar krystalitů, jejich velikost, orientaci, apod. Nadmolekulární struktura polymerů je předurčena strukturním uspořádáním makromolekul na nižší úrovni, tedy na úrovni molekulární, která je ovlivněna chemickým složením polymerů a souvisí s tvarem a délkou makromolekul, ale také kinetickými podmínkami, např. při chlazení taveniny [4], [5].



Obr. 2.1 Schéma semikrystalické struktury [6]

Proces krystalizace je možný pouze v nerovnovážné soustavě (např. při přechodu z taveniny do tuhé fáze chlazením), tak jako každý samovolný proces. V praxi nelze splnit všechny podmínky pro dokonalou krystalizaci,

proto vznikají struktury, které se skládají jak z amorfnní, tak krystalické oblasti (viz obr. 2.1). Taková struktura se nazývá semikrystalická a míra uspořádanosti makromolekul je vyjádřena v procentech, tzv. stupněm krystalinity. Stupeň krystalinity vyjadřuje tedy podíl krystalické oblasti v daném objemu [7]. Amorfnní oblast nevykazuje uspořádanost a zajišťuje polymeru ohebnost (makromolekula zaujímá tvar klubíček, tzv. globule), zatímco krystalické oblasti jsou uspořádané a zajišťují materiálu odpovídající pevnost. Základním morfologickým útvarem semikrystalických plastů v reálných podmínkách jsou krystalické útvary, tzv. sférolity, které vznikají při krystalizaci z taveniny nebo z koncentrovaného roztoku [6], [8].

2.1.1 Podstata krystalizace

Kromě strukturních předpokladů jsou pro krystalizaci nutné vhodné termodynamické a kinetické podmínky [9].

Mezi *termodynamické podmínky* krystalizace patří pokles Gibbsovy volné energie ΔG . Volná energie krystalické fáze G_K tedy musí být nižší než volná energie fáze amorfnní (kapalně) G_L . Krystalizační volná energie ΔG_V se skládá z části entalpické a entropické a platí pro ni rovnice (2.1):

$$\Delta G_V = (H_K - H_L) - T(S_K - S_L) \quad (2.1)$$

kde je:

ΔG_V ... krystalizační volná energie [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]

$(H_K - H_L)$... rozdíl entalpií krystalické a amorfnní fáze [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]

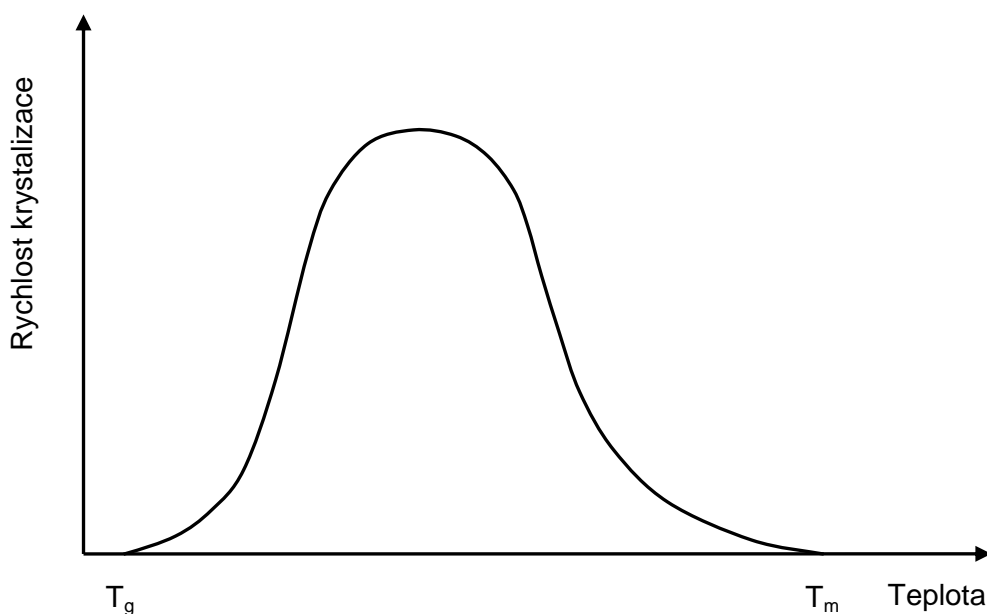
$(S_K - S_L)$... rozdíl entropií krystalické a amorfnní fáze [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T ... termodynamická teplota [K]

Proces krystalizace je provázen poklesem entalpie, tedy uvolněním krystalizačního tepla $(H_K - H_L)$. Za izotermních podmínek krystalizace je tento rozdíl entalpií záporný, což je příznivé pro krystalizaci. Entropie polymerní taveniny S_L je mnohem větší než entropie krystalické fáze S_K , jelikož v polymerní tavenině je nahodilé uspořádání molekul, proto krystalizační entropie $(S_K - S_L)$ je záporná, tedy výraz $-T(S_K - S_L)$ je kladný, což je pro krystalizaci nepříznivé. Základní hnací silou krystalizace je tedy pokles

entalpie, přičemž je pro proces vhodné, aby doprovodný pokles entropie nebyl příliš velký [10].

Podle níže uvedené závislosti nastane krystalizace při teplotách pod teplotou tání T_m a končí nejpozději teoreticky u teploty skelného přechodu T_g . Ve skutečnosti však krystalizace polymerů probíhá znatelnou rychlostí teprve až při značném podchlazení taveniny, tedy v teplotní oblasti mnohem nižší než T_m . Krystalizační teplota výrazně ovlivňuje rychlost krystalizace (viz obr. 2.2). Z tohoto průběhu je zřejmé, že při teplotě blízké teplotě tání je rychlost krystalizace menší než při vyšším podchlazení. Při dosažení maxima se rychlost krystalizace začne opět snižovat. V blízkosti teploty skelného přechodu krystalizace ustává [9], [10].



Obr. 2.2 Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [9]

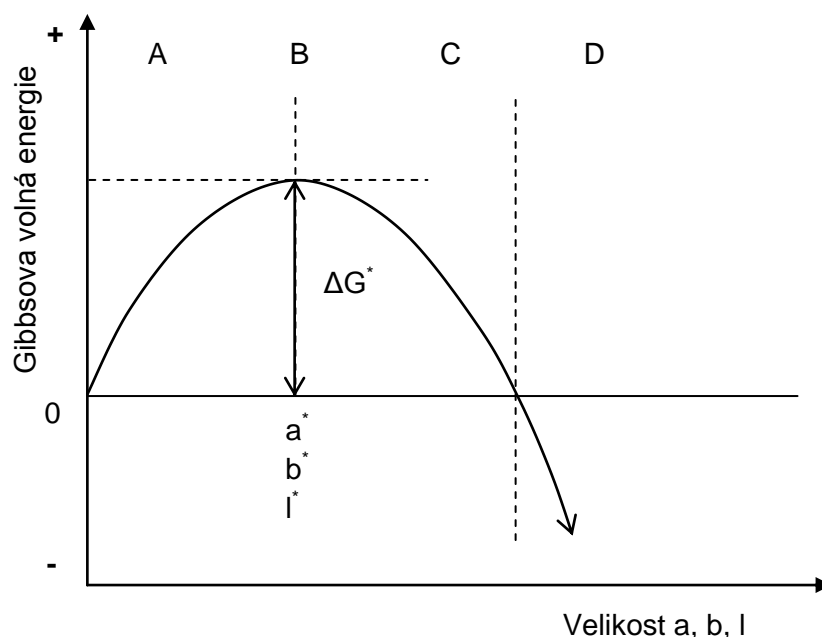
Základním termodynamickým předpokladem krystalizace je, aby volná entalpie amorfní fáze byla vyšší než krystalické fáze a zároveň rychlost změn, které krystalizaci vyvolávají, byla optimální [9].

Kinetické podmínky souvisí s pohyblivostí makromolekul (nebo jejich částí) a časem. Pohyblivost makromolekul je dána teplotou, se kterou souvisí dva faktory rozhodující o tvorbě krystalické fáze: nukleace (vznik krystalizačních zárodků) a rychlost krystalitů. Tyto fáze neprobíhají postupně,

ale rozvíjejí se současně, což velmi ztěžuje studium kinetiky krystalizace [9], [11].

Nukleace

Nukleace znamená tvorbu krystalizačních zárodků, na nichž teprve rostou krystality, přičemž pod teplotou zesklňování a nad teplotou tání k nukleaci nedochází. Pro řízené ovlivnění krystalizace lze použít nukleanty (dispergované cizorodé příměsi, často krystalické, zejména minerální aditiva, organické soli, apod.), které zvyšují rychlost solidifikace během zpracování. Nukleanty působí jako nukleační centra, heterogenní zárodky krystalitů a urychlují tak vznik krystalických oblastí. Jejich použití je výhodné, pokud se má zjemnit sférolitická struktura, a tím příznivě ovlivnit mechanické vlastnosti materiálu nebo pro zlepšení rozměrové stability dílů [4].



Obr. 2.3 Schématické znázornění změny Gibbsovy energie jako funkce velikosti zárodka [10], A – podkritický zárodek, embryo, B – kritický zárodek o rozměrech a^*, b^*, l^* , C – nadkritický zárodek, D – stabilní zárodek (krystal), ΔG^* – nukleační bariéra

Gibbsova formulace nukleace je založena na předpokladu, že nukleační bariéru způsobenou povrchem krystalu je možno překonat fluktuacemi, tj. místními výkyvy uspořádanosti v podchladené fázi. Při teplotě tání T_m^0 je nukleační bariéra nekonečná, ale s rostoucím podchlazením $(T_m^0 - T)$ rychle klesá. Má-li být dosaženo stabilního krystalu, musí zárodek

přejít přes nukleační bariéru ΔG^* , kde je krystalizační volná energie maximální a kde zárodek dosáhne kritické velikosti o rozměrech a^* , b^* , l^* (viz obr. 2.3). V pásmu C zárodek roste se snižující se volnou energií ΔG , která je ale stále ještě kladná. V pásmu D je ΔG záporná, tím se stává zárodek stabilní a vzniká z něho malý krystal, který pak dále roste [10].

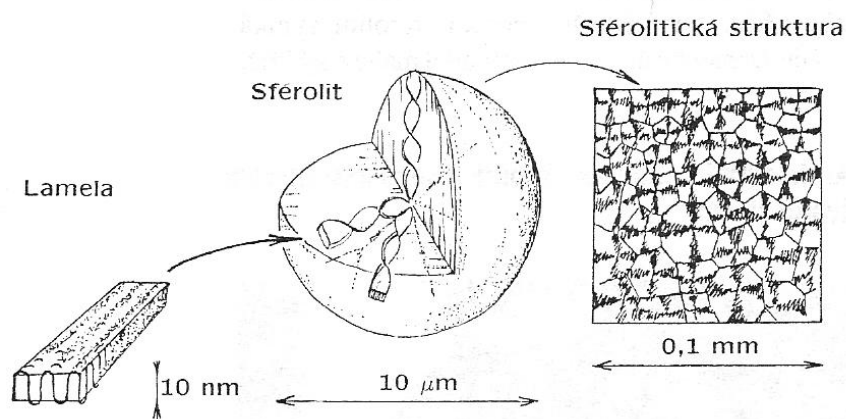
Při izotermní krystalizaci probíhá nukleace na heterogenních (atermálních) a homogenních (termálních) zárodcích. Heterogenní zárodky, nukleanty, jsou nepolymerní částice a homogenní zárodky jsou částice stejného polymeru. Heterogenní nukleace vyjadřuje, že při ochlazování taveniny na teplotu krystalizace vznikne určitý počet zárodků sférolitů neměnných v čase. Homogenní nukleace vyjadřuje, že po ochlazení taveniny na teplotu krystalizace roste počet nukleačních center v tavenině náhodně s rostoucí dobou krystalizace. Jen zřídka je nukleace výhradně homogenní nebo heterogenní. Obvykle dochází k více či méně současné nukleaci obou typů, zejména v praxi. Je-li nukleace pomalá vzhledem k růstu, vznikají velké sférolity v poměrně malém počtu, oproti tomu rychlá nukleace vede ke vzniku četných, malých a nevyvinutých sférolitů. Nukleanty jsou malé, pevné částice o rozměrech přibližně 1 μm až 10 μm . Tím, že nukleanty urychlují krystalizaci, lze při zpracování plastů ve finální díl dosáhnout kratších výrobních časů, což je výhodné zejména z ekonomické stránky [4], [12].

Růst a tvorba krystalů

Mezi nejčastější krystalické útvary, které se vyskytují u polymerů, patří sférolity (polykrystalické útvary). Sférolit má přibližně kulovitý tvar (viz obr. 2.4). Jeho vnitřní struktura je tvořena krystalickými lamelami uspořádanými radiálně z jeho středu (ve směru poloměru) a neuspořádanými amorfními oblastmi, které se nalézají mezi lamelami a na hranicích sférolitů. K amorfnímu podílu přispívají konce řetězců, neuspořádané molekulární segmenty spojující sousední lamely, ohyby řetězců, apod. [2], [4].

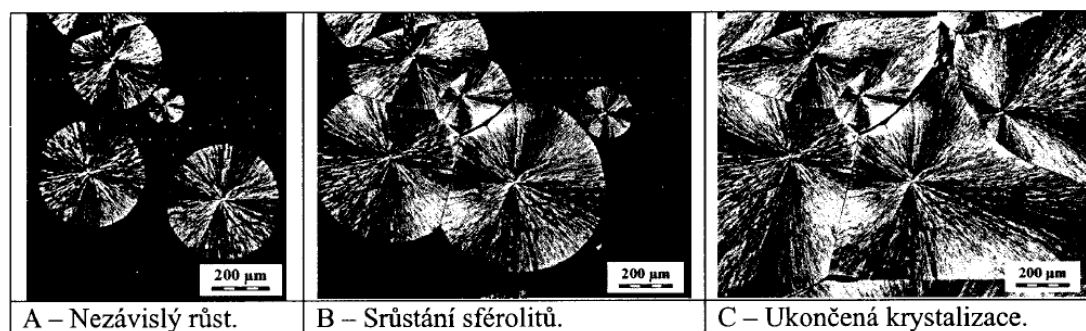
Velikost sférolitů závisí na vzájemné vzdálenosti sousedních sférolitů. Tato vzdálenost závisí na tom, jak hustě vznikají zárodky sférolitů, tedy na poměru rychlosti nukleace a rychlosti růstu. Rychlost růstu sférolitu je konstantní při dané teplotě. Z toho vyplývá, že závislost průměru sférolitu na

čase je lineární. Růst sférolitu v počátečních stádiích závisí přednostně na tom, jak vzniká jeho zárodek, malý monokrystal. Růst sférolitu je podle druhu zárodku izometrický nebo neizometrický. Izometrický růst probíhá ze středu sférolitu ve všech směrech rovnoměrně, takže již od začátku má kulový tvar. Neizometrický růst probíhá tak, že se nejprve vytvoří lamela rostoucí přednostně ve směru délky zárodku, která se dále větví a vytváří snopec, který dále roste, dokud se neuzavře. Poté roste ve všech směrech stejně.



Obr. 2.4 Hierarchická struktura semikrystalických polymerů od lamely přes sférolit k sférolitické struktuře [4]

Po vzájemném styku sférolity nadále nerostou ve všech směrech rovnoměrně, ale dojde k zastavení růstu v tom směru, ve kterém došlo ke styku a v místech mimo stykovou plochu růst pokračuje. Vytvářejí se útvary polyhedrálního (mnohoúhelníkového) tvaru. Sférolit je útvar složený z dvojlomných krystalitů, orientovaných do všech směrů a takovéto útvary jsou opticky anisotropní, dvojlomné a při průchodu polarizovaného světla způsobují jeho depolarizaci. Při zobrazení světelným polarizačním mikroskopem při zkřížených polaroidech vzniká obraz s charakteristickým temným Maltézským křížem (viz obr. 2.5). Růst sférolitů polymerů je závislý na teplotě ochlazování a na difuzi krystalizujícího materiálu k rostoucímu povrchu sférolitu [4], [13].



Obr. 2.5 Příklady pokračujícího růstu dvourozměrných sférolitů polyethylenoxidu. Totéž místo při pokračující krystalizaci [4]

Růst sférolitů (krystalizace) může probíhat ve dvou stupních a to v primárním a sekundárním. Primární krystalizace probíhá při tuhnutí taveniny ve formě a je charakterizována radiálním růstem. Sekundární krystalizace (dodatečná nebo také studená krystalizace) probíhá v oblastech, kde při primární krystalizaci se nedosáhlo rovnovážného stavu [4], [14]. Projevy sekundární krystalizace jsou patrné již v posledních stádiích primární krystalizace a probíhají ještě po dlouhé době (týdny, měsíce). Způsobují zvětšení krystalů, vytvoření vedlejších krystalických lamel a zdokonalování krystalických útvarů, což způsobuje rozměrové změny a změny užitných vlastností výrobku [6], [10].

Nárůst krystalického podílu je možné popsat v průběhu krystalizace růstovým zákonem. Teorie je založena na předpokladech růstu podílu zkrystalizované fáze z nukleačních center (zárodků) a nárůst pokračuje až do srůstu, při kterém se proces zastaví. Obecný zákon růstu vykazuje tři oblasti. Jsou to oblasti náběhu, rychlého růstu a oblast nasycení. Růstový proces je vyjádřen Avramiho rovnicí, pro kterou platí rovnice (2.2):

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.2)$$

kde je:

$\alpha(t)$... objemový podíl zkrystalizované fáze v čase t [%]

k ... rychlostní konstanta pro danou teplotu krystalizace [-]

n ... Avramiho exponent [-]

Avramiho exponent n je závislý na typu krystalizace a měl by nabývat celočíselných nebo poločíselných hodnot. Při analýze Avramiho rovnice je

důležité si všimat závislosti vzniku zárodků sférolitu na podmínkách krystalizace [4]. Jelikož z rychlostní konstanty je těžké si představit rychlost průběhu primární krystalizace, tak se často používá veličina, označována jako poločas krystalizace ($t_{0,5}$), která je dána rovnicí (2.3):

$$(t_{0,5})^n = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.3)$$

kde je:

($t_{0,5}$) ... poločas krystalizace [s]

k ... rychlostní konstanta [-]

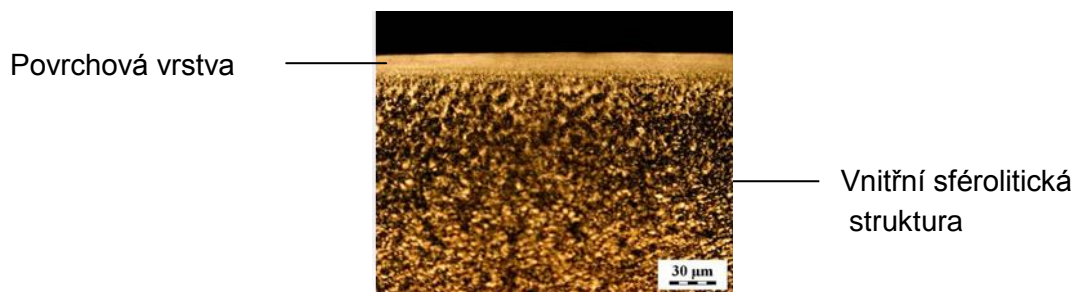
n ... Avramiho exponent [-]

Poločas primární krystalizace představuje dobu, za kterou proběhne polovina celé krystalizační změny [9].

2.1.2 Faktory ovlivňující krystalizaci polymerů

Mezi faktory ovlivňující krystalizaci a morfologii polymeru patří především jeho chemické složení, tvar, velikost a vzdálenost makromolekul, síly působící mezi makromolekulami, kinetické podmínky chlazení a další technologické parametry při jeho zpracování. Obecně vzniká krystalická struktura tím snadněji, čím je molekula symetričtější, řetězce hladší a pravidelnější [15]. Se zvyšováním mezimolekulárních sil rostou předpoklady ke krystalizaci. Kromě strukturních předpokladů jsou ovšem stěžejní také termodynamické a kinetické podmínky krystalizace. Krystalizační teplota výrazně ovlivňuje průběh krystalizace. Teprve při značném podchlazení pod teplotou tání začne probíhat vznik zárodků znatelnou rychlostí. Obdobnou závislost vykazuje i rychlost růstu krystalitů. Pokud je polymer ochlazován pomalu, vznikne malé množství zárodků, které zapříčiní vznik velkých krystalitů. Oproti tomu rychlé ochlazování způsobí vznik většího počtu zárodků a to má za následek vznik jemnější struktury polymeru, který vykazuje lepší mechanické vlastnosti. V případě velmi rychlého ochlazování nedojde ke vzniku žádných zárodků [6], [11].

Při zpracování tavenin plastů v průmyslové praxi (zejména technologií vstřikování), kdy se podmínky přípravy polymerních dílů od rovnovážných podmínek liší velmi výrazně, lze nalézt charakteristické rozdíly mezi texturami povrchu a vnitřku vzorku (vzniká tzv. heterogenní krystalická morfologie). Při rychlém chlazení výrobku u stěny formy lze u povrchu vzorku pozorovat texturu bez výraznější struktury. Pod touto vrstvou vznikají útvary orientované kolmo k povrchu. Příčinou je velmi rychlá nukleace na chladném povrchu, jehož teplota je podstatně nižší, než odpovídá maximální rychlosti růstu sférolitů a růst se může uskutečnit pouze ve směru kolmém k povrchu vzorku. Krystalizace je však ovlivněna nejen rychlým ochlazením, ale také pohybem taveniny ve formě a s tím souvisejícím gradientem rychlosti toku taveniny u stěny formy. Materiál zchlazený stěnou formy krystalizuje dříve, než proudící horká tavenina dále od stěny. Před srůstem sférolitů je takto nakrystalizovaná tavenina deformována smykovým polem. Na povrchu vzorku tak vzniká výrazná povrchová vrstva s výraznými strukturálními rozdíly oproti vnitřní, sférolitické vrstvě výrobku, viz obr. 2.6 (tzv. skin – core struktura) [6].



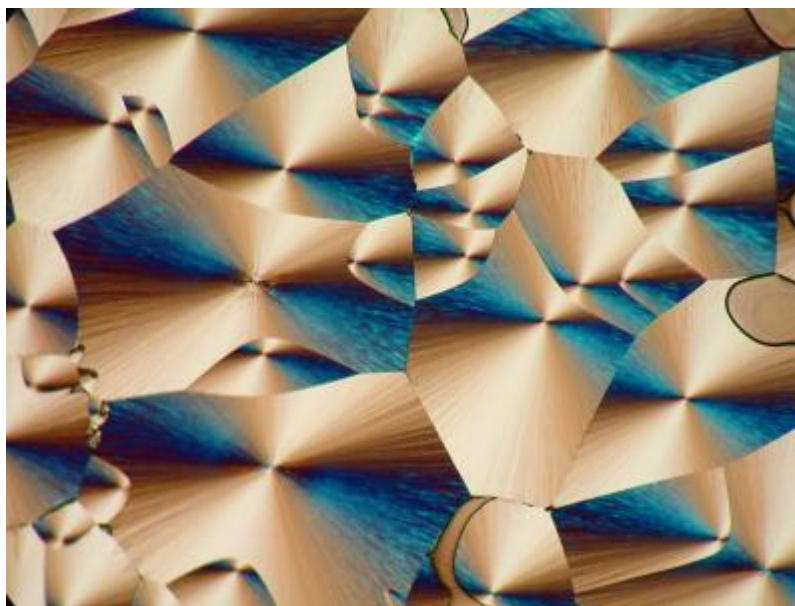
Obr. 2.6 Příklad heterogenní struktury výlisku z POM [6]

2.1.3 Fyzikální metody studia morfologie polymerů

Mezi dva základní způsoby studia morfologie polymerů patří přímé a nepřímé metody. Přímá metoda spočívá v hodnocení především stupně krystalinity, tvaru krystalitů, jejich velikostí a orientace. Nepřímá metoda se zabývá vlastnostmi polymerů, z kterých se usuzuje strukturní stav polymeru. Mezi přímé metody uspořádanosti patří: metoda stanovení hustoty (je-li známa hustota jak amorfního, tak i krystalického materiálu daného polymeru, lze měřením hustoty dobře stanovit krystalinitu), polarizační mikroskopie, difrakce záření X (rentgenografie) a termodynamická analýza metodou

diferenční snímací kalorimetrie (DSC), jejíž princip je s ohledem na řešenou problematiku bakalářské práce detailně popsán v experimentální části [16].

Výhodou *polarizační mikroskopie* je, že poskytuje při pozorování tenké mikrotomové vrstvy vzorku mezi zkříženými polarizátory velice kontrastní obraz, v němž se krystaly různě tlusté a různě prostorově orientované odlišují jasně a barvou, a proto vzniká v obrazu sférolitů temný maltézský kříž (viz obr. 2.7). Ke zhasnutí světla dochází v místech, kde jsou krystaly



Obr. 2.7 Sférolitická struktura krystalizujícího materiálu zobrazena polarizační světelnou mikroskopií ve zvětšení 100x [17]

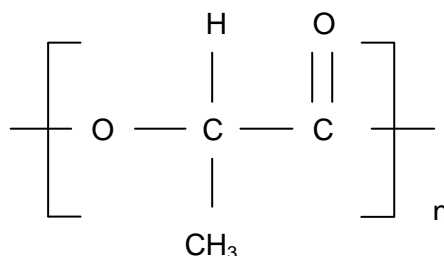
rovnoběžné s kmitosměry obou polarizátorů. Polarizační mikroskopie poskytuje údaje o indexu lomu a dvojlomu, informace o stupni orientace, o sférolitické struktuře a o způsobu, jakým jsou krystaly ve sférolitech uloženy. V případě vybavení světelného polarizačního mikroskopu ohřívacím stolem umožňuje metoda také sledovat kinetiku vzniku a růstu sférolitů při ochlazování taveniny. Výsledná struktura je tedy posuzována polarizačním (světelným) mikroskopem, který k pozorování využívá soustavy čoček a viditelného světla. Polarizační mikroskop je vybaven dvěma polarizačními filtry, polarizátorem a analyzátorem. Polarizátor zajišťuje dopad lineárně polarizovaného světla na vzorek. Analyzátor je obvykle ve zkřížené poloze (natočený o 90°) k polarizátoru, což odhalí depolarizaci světla způsobenou útvary v objektu. Tyto vlastnosti způsobí světlé a tmavé části na obrázku

v důsledku odlišného natočení polymerních řetězců v lamelách. Pokud v mikroskopu není vložen vzorek, je celé pole tmavé [12], [18].

Difrakce záření X (širokoúhlá WAXS a moloúhlová SAXS) je metodou pro studium morfologie polymerů, která umožňuje získat informace o obsahu krystalického podílu ve struktuře, o uložení atomů v základní krystalové buňce, jejich rozměrech, velikosti krystalitů, rozměru krystalických lamel, hustotě krystalické fáze, orientaci, apod. Základem je studium difrakce mezi RTG zářením a krystalem. Musí platit Braggův zákon. Pokud platí, dojde k vzájemnému interferenčnímu zesílení paprsků, v ostatních místech dojde k interferenčnímu zeslabení. Výsledkem je buď difrakční křivka, nebo kruhová reflexe. Výhodou rentgenografie je, že nedochází k destrukci materiálu [6], [19].

2.2 Charakteristika PLA polymeru

PLA je označení pro kyselinu polymléčnou (polylaktidovou), jejíž chemický vzorec je na obr. 2.8.



Obr. 2.8 Schématické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce kyseliny polymléčné [1]

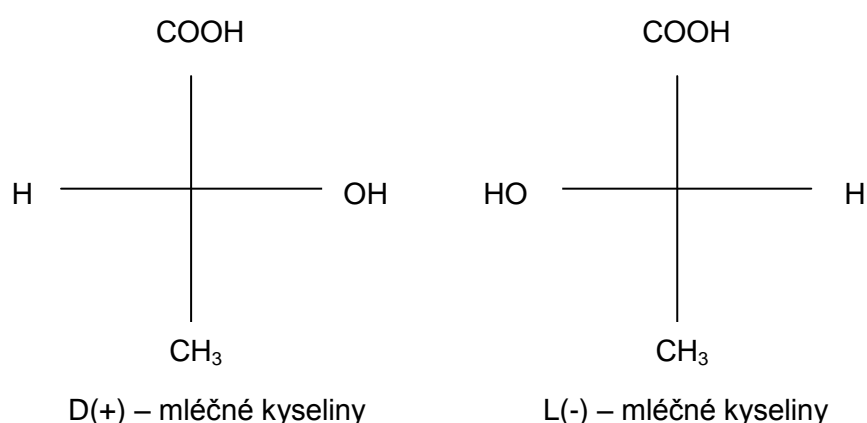
PLA materiál patří mezi speciální biodegradovatelné polymery, tzv. „syntetické biopolymery“. Jsou označovány takto proto, že jejich výroba se neděje produktem živých organismů, ale syntetickou úpravou monomerů, které mají původ v živých organismech. Biodegradovatelné polymery jsou podle definice všechny polymery, ve kterých k degradaci dochází působením mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy, které obsahují molekuly bílkovin – enzymy. Při biodegradaci PLA vzniká voda, oxid uhličitý a zbytková biomasa. Tento rozkladný proces se nazývá mineralizace. Stupeň biodegradace v půdě závisí na půdních podmínkách (teplotě, úrovni vlhkosti,

stupni provzdušnění, kyselosti půdy) a koncentraci mikroorganismů. Jejich nesporná výhoda je, že jsou plně biodegradovatelné, ovšem jejich nevýhoda je, že jsou v současnosti cenově náročnější oproti syntetickým polymerům [1].

PLA patří mezi alifatický polyester vyrobený ze 100 % obnovitelných zdrojů, tj. z kukuřičného škrobu anebo cukru cukrové třtiny, který je biodegradovatelný, ale náchylný k hydrolyze. Jistou zvláštností je jejich dvojitý původ – mohou být vyrobeny jak z monomerů vyskytujících se v přírodě, tak z minerálních zdrojů (např. ropy). Příklad výroby z monomerů vyskytujících se v přírodě je fermentace (kvašení) cukrů nebo škrobů z kyseliny polymléčné. Obecně je PLA polymer tuhý a křehký, mez pevnosti v tahu se pohybuje v rozsahu 20 MPa ÷ 60 MPa [20] a prodloužení kolem 8 % [1], ale plastikací ho lze modifikovat. Polymléčná kyselina může vykazovat semikrystalickou strukturu (v závislosti na poměru isomerů) a při rychlém chlazení vzorků se lze setkat i s materiálem amorfním. Krystalizace nastává při teplotě 80 °C ÷ 100 °C. Teplota skelného přechodu se pohybuje zpravidla kolem 45 °C a teplota tání je cca 140 °C. Svými vlastnostmi je podobný konvenčnímu polypropylenu, což předurčuje jeho aplikační možnosti v analogických oblastech, tedy i v těch technických, kde zaujímá polypropylen významné postavení. Polymer je zpracováván jako běžné polyolefiny, teplota však musí být udržována pod 210 °C s ohledem na jeho možnou degradaci. V praxi se používá jako čistý polymer bez aditiv, ale také jako matrice kompozitních systémů. PLA v kombinaci s kyselinou polyglykolovou (PGA), tvoří polymléčnou glykolovou kyselinu (PLGA), která se využívá zejména v medicíně při kontrolovatelném uvolňování léčiv [1].

Kyselina mléčná existuje ve dvou optických stereoisomerech D(+) a L(-), viz obr. 2.9. Stereoisomery neboli enantiomery jsou látky (sloučeniny), které mají stejný molekulový vzorec, ale liší se uspořádáním atomů v třídímním prostoru. Isomer D(+) značí pravotočivý a L(-) značí levotočivý směr otáčení polarizovaného světla. Jako racemát je nazývána směs obou isomerů v poměru 1:1. Označuje se DL(±). Oba isomery mají vliv na stupeň krystalinity a bod tání. S rostoucím množstvím D isomeru v polymeru se snižuje krystalinita, což má za následek hlavně snížení teploty

tání a skelného přechodu a naopak velice nepatrný nárůst hustoty. Při obsahu D isomeru větším jak cca 12,5 % je polymer téměř zcela amorfní. Poměrem L a D isomerů lze ovlivnit rychlost rozpadu polymeru, protože stupeň krystalinity má do jisté míry vliv na rychlost biodegradace [21], [22]. PLLA je označení kyseliny polymléčné s stereoisomerem L(–) a PDLA je označení kyseliny polymléčné s stereoisomerem D(+). PLLA a PDLA jsou krystalické polymery. PDLLA je racemát DL(±). PDLLA je amorfní polymer. V přírodě se nejčastěji vyskytuje L(–) forma [23].



Obr. 2.9 Fischerovy vzorce kyseliny mléčné [21]

Materiály na bázi kyseliny polymléčné jsou termoplastické. Zpracovávají se extruzí (vytlačováním), vstřikováním, vyfukováním, zvlákňováním nebo tvarováním za tepla [1]. Před zpracováním je důležité z polymeru odstranit vlhkost sušením. Jak již bylo uvedeno, teplota pro vstřikování a vytlačování je udržována pod 210 °C, aby nedošlo k teplotní degradaci, teplota pro tvarování fólií je v rozmezí 80 °C ÷ 110 °C [21].

2.2.1 Vlastnosti PLA polymeru

PLA je hořlavý materiál. Je pro něj typický bílý kouř. Toxické výpary se uvolňují již při nedokonalém spalování [24]. Tento materiál je dobře odolný proti UV záření a má vysokou propustnost plynů, což je výhodné pro balení potravin, ale nevýhoda pro balení sycených potravin [21]. Kyselina polymléčná je materiál nerozpustný ve vodě a vykazuje dobrou odolnost vůči tukům. Mechanické vlastnosti se mohou měnit v závislosti na molekulové hmotnosti a stupni krystalinity. Výhodou je průhlednost a vysoký lesk výrobků

z PLA [1]. Nevýhodou je nízká teplota skelného přechodu cca 45 °C, která omezuje jeho aplikace za vyšších teplot [21].

2.2.2 Aplikace PLA polymeru

PLA materiál je znám delší dobu, ale své širší uplatnění nachází až v posledních letech, kdy metody jeho výroby postoupily natolik, že se stává ekonomicky konkurenceschopný jiným komoditním plastům. Zároveň je možné PLA snadno modifikovat kopolymerací (nejběžněji s cyklickými sloučeninami), různými aditivami a plnivy s ohledem na zamýšlené aplikace. Využití kyseliny polymléčné je zejména v oblasti zemědělství, v obalovém průmyslu, pro výrobu folií a nádobí na jedno použití a lahví (viz obr. 2.10), ale i v lékařství, např. pro kloubní náhrady nebo vstřebatelné materiály. Tyto materiály zajišťují mechanickou soudržnost při regeneraci a hojení kosti [1], [25]. Příkladem jsou samovstřebatelné chirurgické nitě nebo slouží jako podpurný materiál pro růst lidských buněk [21]. Doba biodegradace konkrétních náhrad v lidském těle závisí na jejich velikosti a tvaru, ale obecně lze říci, že jsou schopné zdegenerovat do dvou let. V lékařství se PLA využívá i k zapouzdření léčiv [1]. Dále se využívá v elektronice, např. pro výrobu počítačových klávesnic [21].



Obr. 2.10 Příklady aplikace PLA polymeru [26], [27]

3 Experimentální část

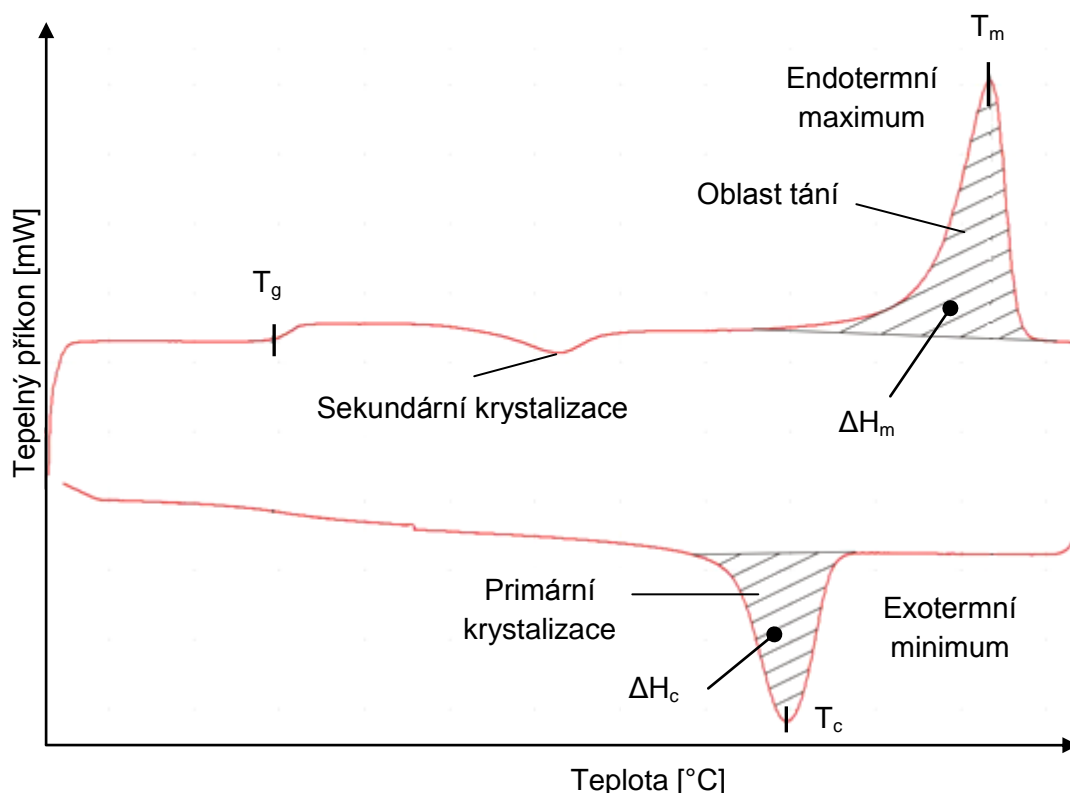
Cílem experimentální části bakalářské práce je studium krystalizace kompozitů a kompozitních výstřiků s PLA matricí plněných přírodními vlákny metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC) a to jednak v závislosti na množství vláken (přidávaných v poměru 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. %), ale také rychlosti chlazení taveniny.

3.1 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Diferenční snímací kalorimetrie je jedna z metod termických analýz umožňující, posuzovat změny fyzikálně chemických vlastností látek sledovaného systému v závislosti na čase nebo na teplotě při jeho ohřevu a chlazení. Metoda je definována jako měření změn tepla absorbovaného nebo uvolněného vzorkem při definovaném teplotním programu. Základním jevem důležitým pro metodiku termické analýzy je změna entalpie. Každou látku lze charakterizovat obsahem volné energie ΔG . Vztah pro volnou energii je uveden v teoretické části (viz rovnice 2.1) [28].

Podstatou DSC metody je ohřev a následné chlazení studovaného vzorku a referenční látky (standardu) konstantní rychlostí a měření rozdílu tepelného příkonu pro vzorek a pro standard, potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu mezi vzorkem a standardem. Konkrétní měřenou veličinou je tedy tepelný příkon dodávaný do vzorku v závislosti na čase nebo na teplotě vzorku, měnící se lineárně s časem (výsledkem je grafická závislost, tzv. DSC termogram). Jak studovaný, tak referenční vzorek je vystaven shodným teplotním režimům. Výsledkem je závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou polymeru, jeho morfologií a podmínkami zpracování. DSC termogram poukazuje zejména na přechodové teploty (teplotu skelného přechodu, teplotu tání a krystalizace), druh krystalické struktury, kvantitativní údaje o teplech fázových přeměn při endotermním i exotermním ději, obsah krystalického podílu ve struktuře polymeru, rychlost krystalizace, měrné teplo nebo také jeho oxidační stabilitu. U pomalu krystalizujících polymerů (např. PET, PLA), které byly při zpracování rychle chlazeny, se může při pomalém ohřevu objevit také exotermní minimum

v důsledku sekundární krystalizace (tzv. dokrystalizace) nebo také v odborné literatuře nazývané studené krystalizace (viz obr. 3.1).



Obr. 3.1 Příklad průběhu termogramu polyethyltereftalátu [28]

Studované vzorky jsou při praktických měřeních vystaveny dvěma teplotním cyklům. Výsledky prvního cyklu odráží výchozí stav vzorku, ovlivněný tepelnou historií při jeho zpracování (např. vstřikováním) a provádí se do roztavení, kdy materiál dosáhne rovnovážného stavu. První cyklus tak odráží zpracovatelské podmínky a umožňuje hodnotit vlastní zpracovatelský proces (zejména vliv rychlosti chlazení polymeru v reálných podmínkách při jeho zpracování). Druhé měření se provádí po ochlazení vzorku definovanou rychlostí, aby se odstranila předchozí tepelná historie a umožnilo se srovnání materiálových vlastností vzorků v souladu s ČSN EN ISO 11357-1 [16], [29].

3.2 Charakteristika kompozitů s přírodními vlákny a PLA matricí

K experimentálnímu měření bakalářské práce byla použita víceúčelová zkušební tělesa kompozitních materiálů s PLA matricí (obchodního označení Biopolymer 3251D) plněná přírodními vlákny banánu, konopí, bavlny, sóji a bambusu v poměru 10 hm. % až 30 hm. %. Výběr

kompozitních výstřiků, resp. přírodních vláken byl proveden na základě dosavadních výsledků řešitelského kolektivu katedry strojírenské technologie v rámci projektu TA01010946, zabývající se v dílčí části studiem užitných vlastností a aplikačních možností polymerních materiálů s přírodními plnivý na bázi PLA matric. Použitá polymerní matrice PLA od firmy NatureWorks LLC je biopolymer získaný polymerací kyseliny mléčné (laktidu) určený pro technologii vstřikování, s užitnými vlastnostmi uvedenými v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Fyzikální a mechanické vlastnosti PLA matrice 3251D [24]

Fyzikální vlastnosti	Ingeo 3251D		ASTM metoda
Hustota	1,24	[g/cm ³]	D792
Hmotnostní index toku taveniny (190°C/2,16kg)	35	[g/10 min]	D1238
Relativní viskozita	2,5	[-]	
Teplota tání	155 ÷ 170	[°C]	D3418
Teplota skelného přechodu	55 ÷ 60	[°C]	D3417
Mechanické vlastnosti			
Mez kluzu	62	[MPa]	D638
Poměrné prodloužení při přetržení	3,5	[%]	D638
Vrubová houževnatost podle Izoda	16	[J/m]	D256
Pevnost v ohybu	108	[MPa]	D790

3.3 Studium krystalizace kompozitů pomocí DSC metody

3.3.1 DSC kalorimetr

Experimentální měření bylo provedeno na přístroji DSC 6 Perkin Elmer (viz obr. 3.2). DSC přístroj se skládá z měřící cely a dvou platform, které mají vlastní zdroj tepla. Na jednu se vkládá zkušební vzorek (zalisovaný v hliníkové pánvičce, viz kap. 3.3.2) a na druhou vzorek referenční. Cella je od okolí tepelně odizolována pláštěm umožňující ohřev a chlazení vzorků v prostředí plynného dusíku za konstantního tlaku, což zabraňuje oxidativní degradaci polymeru a slouží k odvodu plynných produktů a vlhkosti z materiálu [16]. K DSC kalorimetru je pro fázi chlazení taveniny materiálu připojen chladicí agregát Minichiller CC (viz obr. 3.3) a je propojen s počítačem, na kterém je nainstalovaný kompatibilní software PE Pyris Series, který umožňuje nastavení teplotního programu, záznam dat,

jejich vyhodnocení a grafické zobrazení rozdílu tepelného příkonu pro vzorek a pro standard v závislosti na teplotě nebo času (tzv. DSC termogram). K přístroji je pomocí hadice připojena tlaková láhev s dusíkem, aby se zajistila ochranná atmosféra kolem měřící cely. Technické parametry kalorimetru a jeho příslušenství jsou uvedeny v tab. 3.2.



Obr. 3.2 DSC 6 Perkin Elmer s detailem DSC hlavy



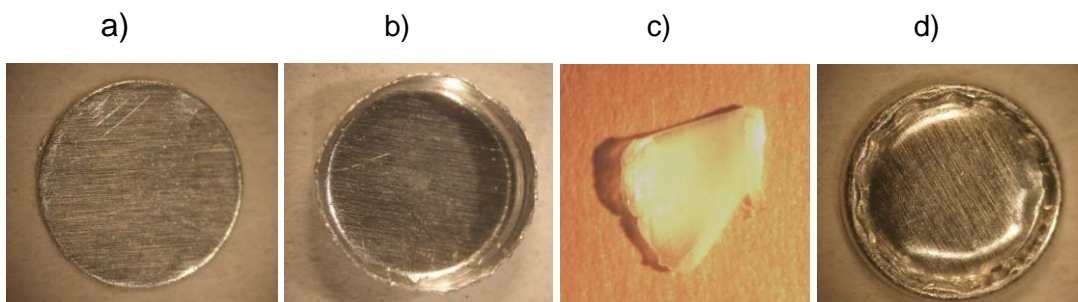
Obr 3.3 Chladič Minichiller

Tab. 3.2 Technické parametry DSC přístroje s příslušenstvím [28]

DSC 6 Perkin Elmer	
Teplotní rozsah pece	20 °C ÷ 450 °C
Přesnost zařízení	± 0,1 °C
Rychlost ohřevu, chlazení	3 ÷ 50 °C/ min
Přípustná hmotnost studovaného vzorku	3 ÷ 30 mg
Chladič Minichiller CC	
Teplotní rozpětí chladiče	0 °C ÷ 40 °C
Průtok plynu	
Doporučená rychlost průtoku plynu	20 ml/ min

3.3.2 Příprava vzorků a postup měření

Při přípravě vzorku bylo třeba mít na paměti, že vzorek je ohříván a chlazen prostřednictvím kontaktu s platformou v měřící cele, na které je umístěn. Z tohoto důvodu bylo třeba zajistit dobrý tepelný kontakt vzorku s platformou. Vzorek (PLA kompozit s různými hmotnostními procenty přírodních vláken) byl proto umístěn v hliníkové pánvičce s plochým dnem a následně zalisován víčkem (hliníková pánvička minimalizuje tepelný spád tepelné kapacity), viz obr. 3.4. Zalisování bylo provedeno na ručním lisu Perkin Elmer, viz obr. 3.5.



Obr. 3.4 Postup zalisování vzorku, a) hliníkové víčko, b) hliníková pánvička, c) vzorek, d) zalisovaný vzorek

Hmotnost vzorku se odvíjí vždy od očekávaného tepelného efektu a pro experimentální studii krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny bylo použito vzorků odebraných z výstřiků vždy ve shodném místě o hmotnosti $10 \pm 0,2$ mg (s ohledem na vliv nehomogenity vlastností výstřiků a skutečnost, že větší odchylky hmotnosti vzorků by výsledky zatížily systematickou chybou, neboť hmotnost vzorků je jedním z metodických faktorů ovlivňující výsledky měření). Vážení probíhalo na torzních vahách Technipronot s přesností 0,005 mg (viz obr. 3.6).



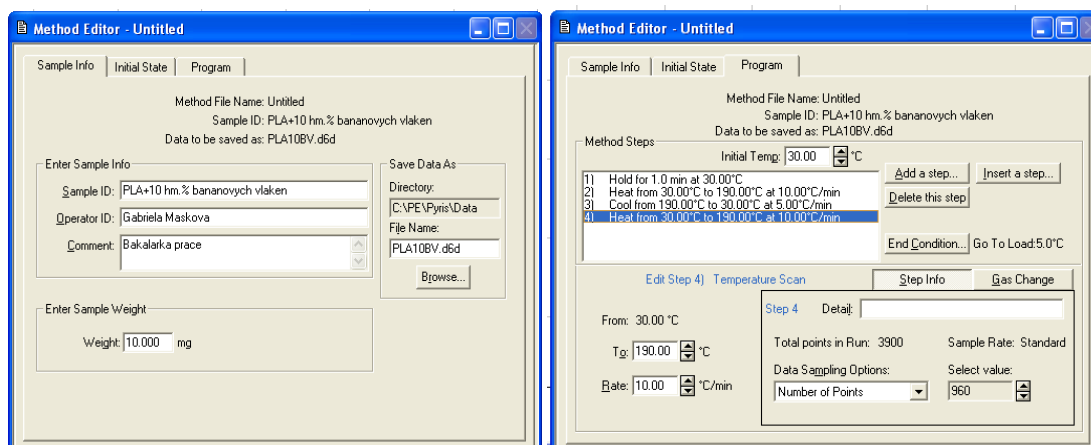
Obr. 3.5 Ruční lis



Obr. 3.6 Váha Technipronot

Jako referenční vzorek byl použit vzduch, resp. prázdná pánvička, která se používá u polymerních materiálů. Zkušební vzorek a referenční vzorek byl vložen na platformy měřící cely, které byly zahřívány a chlazeny vzájemně nezávislými topnými elementy tak, aby jejich teplota stoupala konstantní rychlostí. Teplota vzorků byla měřena pomocí termočlánků umístěných pod oběma platformami. Po uzavření DSC hlavy krycím víkem se pomocí regulačního ventilu zajistil přívod dusíku z tlakové láhve, který

proudil kolem měřící cely za účelem zamezit oxidativní degradaci vzorků a odvodu plyných produktů, které mohou při jeho zahřívání vznikat. Před samotným měřením byl v programu softwaru PE Pyris Series nastaven teplotní program (viz obr. 3.7), tedy počáteční a konečná teplota ohřevu, resp. chlazení, rychlost ohřevu, počet teplotních cyklů, hmotnost vzorku, rychlost průtoku plynu, apod. Při zahájení měření (ohřevu a chlazení vzorku konstantní rychlostí) přístroj automaticky reguluje tepelný příkon do měřící cely (podle toho, jak se s teplotou mění specifická tepelná kapacita vzorku), aby se udržela konstantní předem zvolená rychlost ohřevu a aby byl teplotní rozdíl mezi platformami nulový. Výsledkem je pak záznam DSC termogramu, tj. závislost difference teplotních příkonů mezi zkoumaným a referenčním vzorkem v závislosti na teplotě, případně času.



Obr. 3.7 Ukázka teplotního programu v softwaru PE Pyris Series

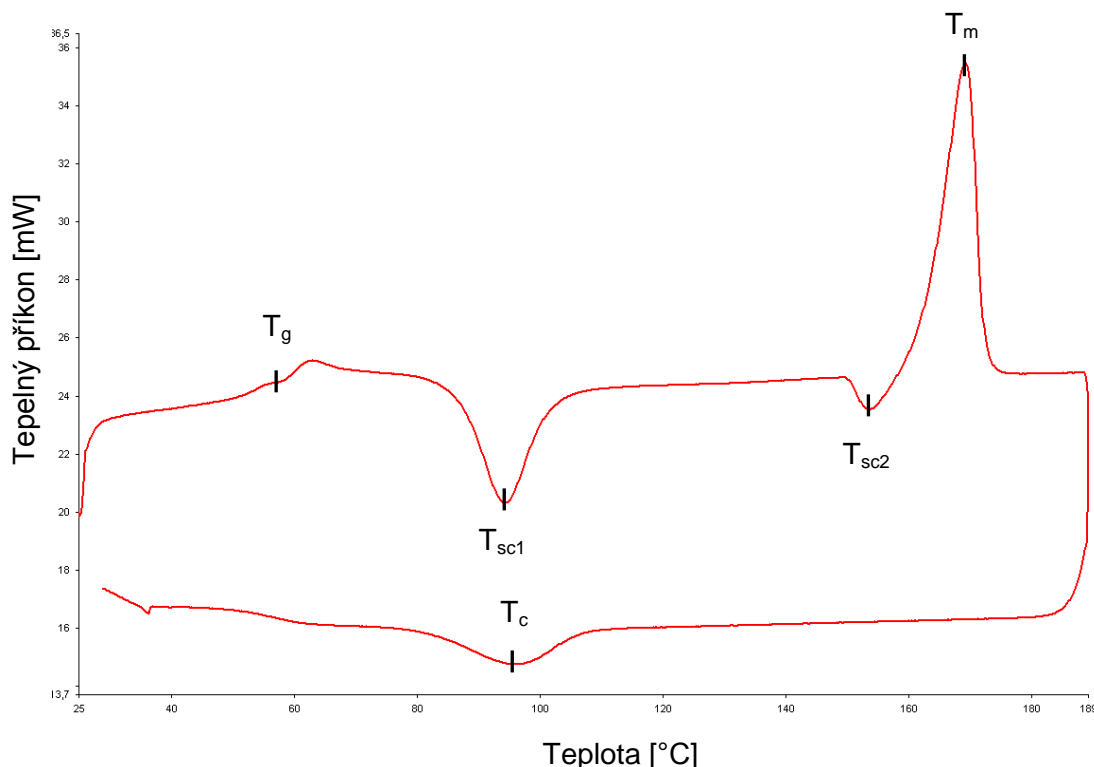
3.3.3 Vliv přírodních vláken na krystalizaci výstřiků kompozitů s PLA matricí

Studium vlivu přírodních vláken na krystalizaci výstřiků bylo hodnoceno z DSC termogramů prvního teplotního cyklu, který odráží zpracovatelské podmínky vstřikování kompozitu. Odebrané vzorky kompozitního materiálu byly podrobeny teplotnímu režimu dle tab. 3.3.

Tab. 3.3 Tabulka teplotního režimu

Izoterma [°C/1 min]	Počáteční teplota [°C]	Konečná teplota ohřevu [°C]	Konečná teplota ochlazení [°C]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Rychlost chlazení [°C/min]
25	25	190	25	10	10

Při ohřevu studovaného vzorku zaostává jeho teplota za teplotou referenčního vzorku a do studovaného vzorku je dodáváno více energie, aby došlo k vyrovnání teplot mezi vzorky (endotermní děj). Při ochlazování taveniny kompozitu je naopak teplota studovaného vzorku vyšší, než ve vzorku referenčním, a proto je do studovaného vzorku dodáváno méně energie, aby došlo k vyrovnání teplot (exotermní děj).



Obr. 3.8 DSC termogram kompozitu s PLA matricí plněný 30 hm. % banánových vláken

Z DSC záznamu PLA kompozitu ve fázi ohřevu vzorku (viz příklad na obr. 3.8) lze stanovit teplotu skelného přechodu T_g (tato teplota však vzhledem k řešené problematice bakalářské práce není sledována), exotermí (sekundární nebo studenou) krystalizaci při teplotě T_{sc} (tzv. devitrifikaci) a teplotu tání, která je obvykle definována jako teplota, při níž je v rovnováze poslední krystal a tavenina. Tomu odpovídá teplota vrcholu maxima. Pomocí plochy úměrné teplotě tání se zjistí hodnota entalpie a to tak, že se vytvoří ohraničená úsečka, která je dána inflexními body teploty (místa změny tvaru křivky), při nichž začíná a končí tání zkoušeného vzorku a křivkou píku (termogramu) [16]. Porovnáním výsledné entalpie tání částečně krystalického polymeru zkoušeného vzorku ΔH_m s teoretickou entalpií tání plně krystalického polymeru ΔH_m^* (pro PLA se $\Delta H_m^* = 93 \text{ J.g}^{-1}$ [30]) je získán

hmotnostní krystalický podíl x_{cm} ve výchozím vzorku, avšak vzhledem k sekundární krystalizaci materiálu je nutné od hodnoty entalpie tání sledovaného vzorku odečíst entalpii sekundární krystalizace ΔH_{sc} [31] dle rovnice (3.1):

$$x_{cm} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{sc}}{\Delta H_m^*} \quad (3.1)$$

kde je:

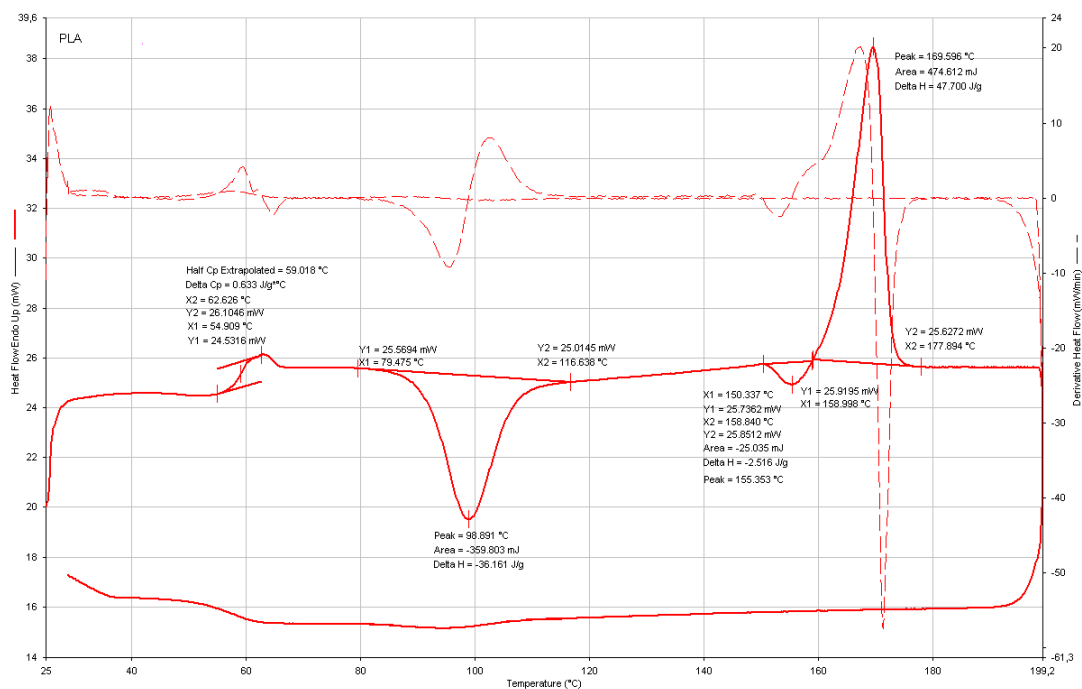
x_{cm} ... hmotnostní krystalický podíl [%]

ΔH_m ... entalpie tání [$J \cdot g^{-1}$]

ΔH_{sc} ... entalpie sekundární krystalizace [$J \cdot g^{-1}$]

ΔH_m^* ... entalpie tání čistého polymeru [$J \cdot g^{-1}$]

Z fáze ochlazování studovaného vzorku lze obdobným způsobem zaznamenat a vyhodnotit průběh primární krystalizace materiálu při teplotě T_c (viz příklad na obr. 3.8).



Obr. 3.9 DSC termogram PLA polymeru

Hodnoty fázových přeměn (teploty i entalpie) jsou odečteny z termogramů. Termogram pro čistý PLA polymer (matrice kompozitu) je na obr. 3.9. Vzhledem k počtu měření jsou ostatní termogramy pro PLA kompozity uvedeny v příloze bakalářské práce (viz Příloha 1). Naměřené hodnoty a výsledný obsah krystalického podílu ve struktuře kompozitního výstřiku (vypočteného z rovnice 3.1) je uveden v tab. 3.4.

Tab. 3.4 Výsledky fázových přeměn PLA kompozitů,

BV – banánové vlákno, KV – konopné vlákno, BAV – bavlněné vlákno, SV – sójové vlákno, BAM – bambusové vlákno, x – obtížně měřitelné

Polymer + přírodní vlákna	T_{sc1} [°C]	ΔH_{sc1} [J.g ⁻¹]	T_{sc2} [°C]	ΔH_{sc2} [J.g ⁻¹]	T_m [°C]	ΔH_m [J.g ⁻¹]	T_c [°C]	ΔH_c [J.g ⁻¹]	x_{cm} [%]
	Sekundární krystalizace				Tání		Primární krystalizace		Krystalický podíl
PLA	99	36	155	2,5	170	48	x	x	10,2
PLA+10BV	97	30	155	3,1	170	45	x	x	12,8
PLA+20BV	96	26	155	3,4	170	40	96	6,0	11,4
PLA+30BV	94	25	154	3,1	169	41	96	11,6	13,9
PLA+10KV	96	30	154	3,4	170	43	x	x	10,3
PLA+20KV	93	28	154	3,6	170	42	95	2,7	13,3
PLA+30KV	93	28	153	3,7	169	45	94	4,5	14,3
PLA+10BAV	97	31	155	2,9	170	45	x	x	11,9
PLA+20BAV	95	30	155	3,5	170	44	x	x	11,3
PLA+30BAV	94	27	154	3,1	169	43	94	1,9	13,9
PLA+10SV	100	32	156	1,7	170	43	x	x	10,0
PLA+20SV	98	29	155	2,4	170	43	x	x	12,5
PLA+30SV	96	28	155	2,6	169	42	x	x	12,3
PLA+10BAM	98	32	156	2,6	170	45	x	x	11,2
PLA+20BAM	97	31	155	3,0	170	45	x	x	11,8
PLA+30BAM	97	28	155	3,2	170	40	x	x	9,5

3.3.4 Vliv rychlosti chlazení na krystalizaci PLA kompozitu

Vzhledem ke skutečnosti, že u PLA kompozitních výstřiků s vlákny banánu a konopí byl zaznamenán výrazný vliv přídavku vláken na průběh

primární krystalizace (s rostoucím obsahem vláken se zvyšuje podíl primární krystalizace, viz tab. 3.4), byly tyto typy kompozitů, s obsahem 30 hm. % vláken, podrobeny také analýze vlivu rychlosti chlazení na průběh jejich krystalizace.

Studované vzorky byly vystaveny dvěma teplotním cyklům. V prvním i druhém teplotním cyklu byly sledované kompozitní vzorky podrobeny vždy rychlosti ohřevu 10 °C/min a následně chlazení již odlišnou rychlostí 10 °C/min, 5 °C/min anebo 3 °C/min, které umožnily (na základě teplotních a entalpických hodnot získaných v druhém teplotním cyklu) hodnocení fázových přeměn kompozitních materiálů včetně jejich stupně krystalinity v závislosti na řízené rychlosti chlazení. Naměřené teplotní a entalpické hodnoty fázových přeměn, včetně stupně krystalinity materiálu (vypočteného na základě rovnice 3.1), jsou uvedeny v tab. 3.5 a tab. 3.6. Termogramy související s různou rychlostí chlazení PLA kompozitů jsou uvedeny v Příloze 2.

Tab. 3.5 Teplotní charakteristiky PLA kompozitů,
x – obtížně měřitelné

Rychlost ohřev/ chlazení /ohřev [°C.min ⁻¹]	T _{sc1/1} [°C]	T _{sc2/1} [°C]	T _{m/1} [°C]	T _c [°C]	T _{sc1/2} [°C]	T _{sc2/2} [°C]	T _{m/2} [°C]
	1. ohřev			Chlazení	2. ohřev		
	PLA kompozit s 30 hm.% banánových vláken						
10/ 10 /10	95	154	169	96	96	154	169
10/ 5 /10	95	154	169	103	x	x	170
10/ 3 /10	95	153	169	109	x	x	170
PLA kompozit s 30 hm.% konopných vláken							
10/ 10 /10	94	153	169	94	98	154	169
10/ 5 /10	94	153	169	98	96	154	169
10/ 3 /10	94	153	169	103	x	x	170

Tab. 3.6 Entalpické charakteristiky PLA kompozitů,
x – obtížně měřitelné, o – ohřev, ch - chlazení

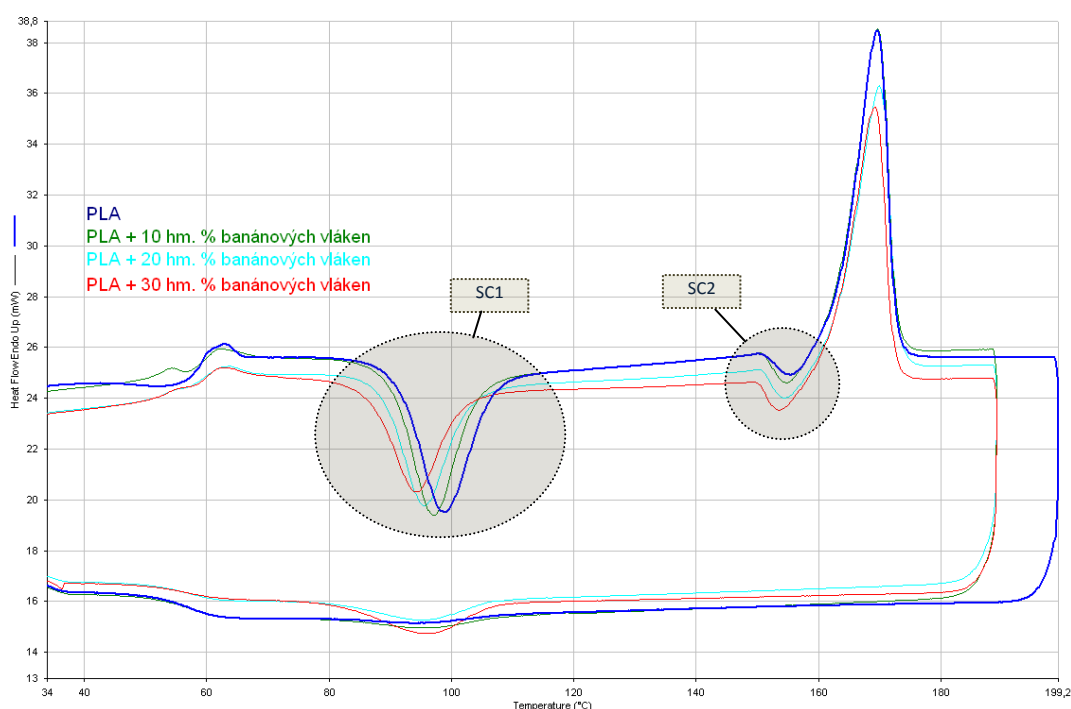
Rychlost o/ch/o [°C.min ⁻¹]	$\Delta H_{sc1/1}$ [J.g ⁻¹]	$\Delta H_{sc2/1}$ [J.g ⁻¹]	$\Delta H_{m/1}$ [J.g ⁻¹]	ΔH_c [J.g ⁻¹]	$\Delta H_{sc1/2}$ [J.g ⁻¹]	$\Delta H_{sc2/2}$ [J.g ⁻¹]	$\Delta H_{m/2}$ [J.g ⁻¹]	x_{cm} [%]
	1.ohřev			Ch	2.ohřev			Krystalický podíl
PLA kompozit s 30 hm.% banánových vláken								
10/10/10	27	3,4	43	11	16	3,0	43	25,8
10/5/10	25	3,3	39	31	x	x	40	43,0
10/3/10	26	3,2	41	37	x	x	42	45,2
PLA kompozit s 30 hm.% konopných vláken								
10/10/10	27	3,7	42	4	24	3,1	42	16,0
10/5/10	29	3,8	44	27	3	2,8	43	40,0
10/3/10	25	3,4	39	33	x	x	39	41,9

4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

Průběh primární a sekundární krystalizace PLA kompozitů byl posuzován na základě termogramů zjištěných metodou DSC. Experimentálně zjištěné hodnoty teplot i entalpií fázových přeměn byly zpracovány do tabulek a k nim byl vypočítán výsledný krystalický podíl ve struktuře kompozitu (viz tab. 3.4, tab. 3.5 a tab. 3.6).

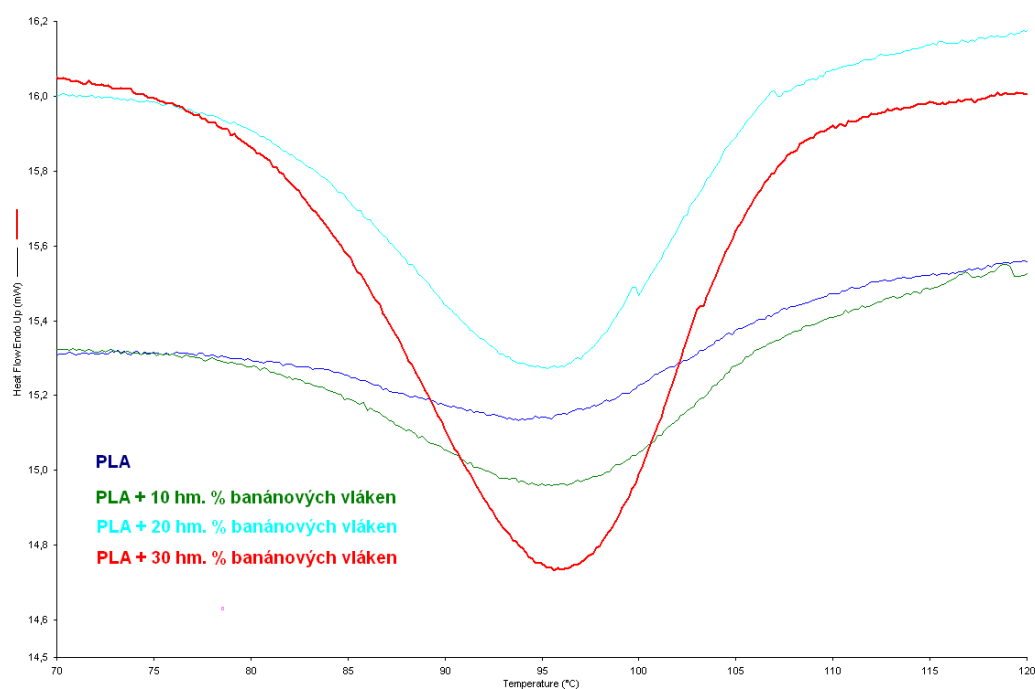
4.1 Vyhodnocení vlivu přírodních vláken na krystalizaci výstřiku kompozitů s PLA matricí

K porovnání změn průběhu krystalizace PLA polymeru a PLA kompozitů napomáhají společné termogramy. Z naměřených hodnot lze říci, že primární krystalizace kompozitů (exotermní reakce) probíhala v teplotním intervalu $75\text{ }^{\circ}\text{C} \div 116\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v závislosti na typu a množství vláken v matrici). Sekundární krystalizace kompozitů (endotermní reakce, v důsledku rychlého chlazení kompozitů při jejich zpracování vstřikováním) probíhala ve dvou oblastech. První oblast se nachází v teplotním intervalu $75\text{ }^{\circ}\text{C} \div 117\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oblast SC1, viz obr. 4.1) a druhá oblast se nachází těsně před teplotou tání v intervalu $149\text{ }^{\circ}\text{C} \div 159\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oblast SC2, viz obr. 4.1).



Obr. 4.1 DSC termogram PLA polymeru a PLA kompozitů s banánovými vlákny, SC1 (SC2) – vyznačené oblasti sekundární krystalizace

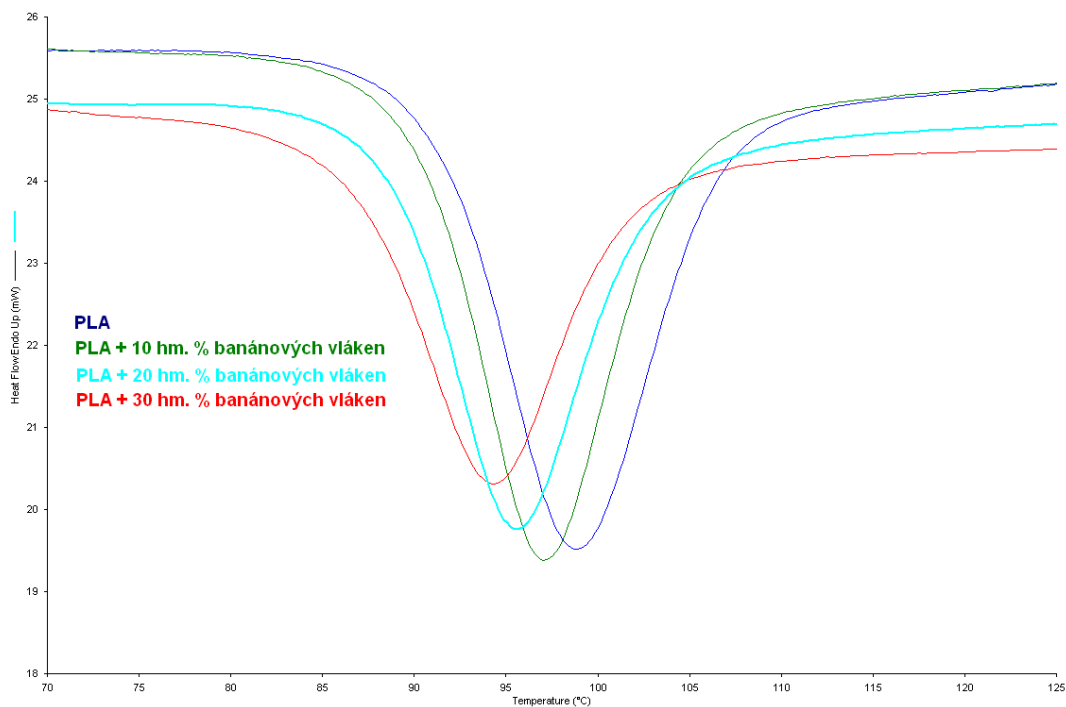
Při zaměření se na banánová vlákna a jejich vliv na primární krystalizaci kompozitů je zřejmé, že s vyšším hmotnostním podílem přírodních vláken se zvyšuje podíl primární krystalizace (viz tab. 3.4 a obr. 4.1, resp. detail primární krystalizace PLA kompozitů s banánovými vlákny na obr. 4.2). Při 10 hm. % banánových vláken v PLA matrici proběhla



Obr. 4.2 Detail primární krystalizace PLA polymeru a kompozitů s banánovými vlákny

primární krystalizace v tak malé míře, že ji nebylo možné kvalitativně vyhodnotit (obdobně jako u čisté PLA matrice). Při zvýšení množství vláken na 20 hm. % a 30 hm. % lze průběh primární krystalizace hodnotit. U kompozitu s 20 hm. % vláken byla stanovena entalpie krystalizace $\Delta H_c = 6 \text{ J.g}^{-1}$, zatímco u kompozitu s 30 hm. % je energie $\Delta H_c = 11,6 \text{ J.g}^{-1}$, tzn. došlo k jejímu nárůstu o 93 % při stejné teplotě krystalizace. Při rostoucím podílu primární krystalizace materiálu lze očekávat snížení krystalizace sekundární (dodatečné krystalizace). Tato skutečnost je zřejmá z obr. 4.1, resp. z detailu na obr. 4.3. S přibývajícím množstvím banánových vláken v PLA matrici se hodnoty entalpií sekundární krystalizace v první oblasti (ΔH_{sc1}) snižují. U kompozitu s 10 hm. % banánových vláken se entalpie ΔH_{sc1} snížila o 17 %, u kompozitu s 20 hm. % banánových vláken o 28 % a u kompozitu s 30 hm. % banánových vláken o 31 % oproti PLA

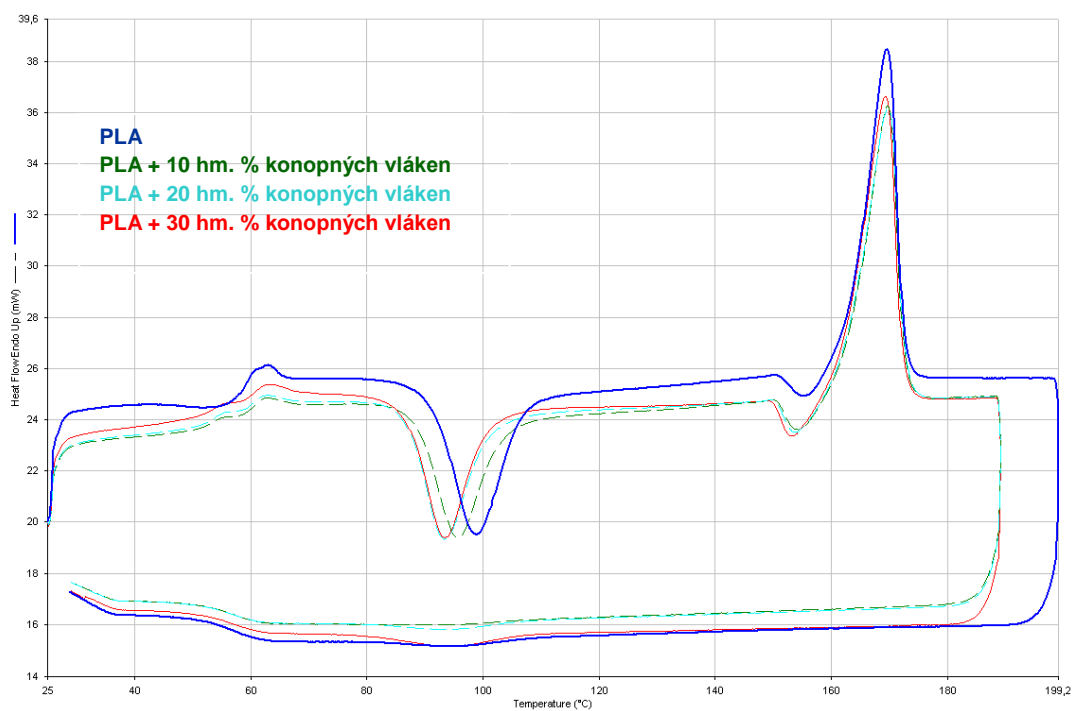
polymeru. V druhé oblasti před roztavením krystalitů dochází k mírnému nárůstu. Další z důležitých poznatků je skutečnost, že s přidavkem banánových vláken se u kompozitů snižují střední hodnoty teplot sekundární krystalizace T_{sc1} a to postupně z teploty 99 °C (pro čistý PLA materiál) až k teplotě 94 °C (pro PLA kompozit s 30 hm. % banánových vláken).



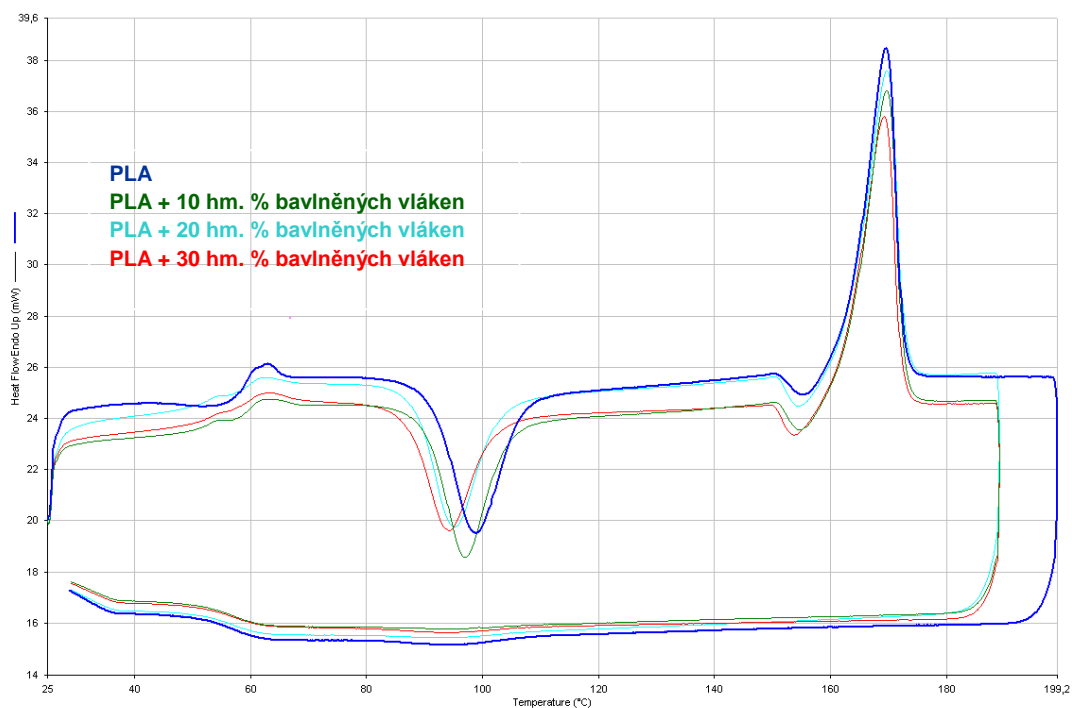
Obr. 4.3 Detail první oblasti sekundární krystalizace PLA polymeru a kompozitů s banánovými vlákny

Vliv konopných vláken na primární a sekundární krystalizaci je vidět na obr. 4.4 a v tab. 3.4. U kompozitu s 10 hm. % konopných vláken nebylo možné kvalitativně zhodnotit primární krystalizaci obdobně jako u kompozitů s banánovými vlákny. U kompozitu s 20 hm. % konopných vláken byla naměřena entalpie primární krystalizace $\Delta H_c = 2,7 \text{ J.g}^{-1}$ primární a u kompozitu s 30 hm. % konopných vláken je $\Delta H_c = 4,5 \text{ J.g}^{-1}$, tzn. došlo k jejímu navýšení o cca 67 % při stejné teplotě krystalizace. Tato skutečnost měla za následek snižování sekundární krystalizace v oblasti SC1. Pro kompozit s 10 hm. % konopných vláken hodnota entalpie ΔH_{sc1} sekundární krystalizace klesla o 17 %, pro kompozity s 20 hm. % a 30 hm. % konopných vláken klesla o 22 % ve srovnání s polymerem PLA. Také i u tohoto typu kompozitů poklesla teplota T_{sc1} , v případě s 10 hm. % konopných vláken

o 3 °C a u kompozitu s 20 hm. % a 30 hm. % konopných vláken o 6 °C (tzn. tedy z teploty 99 °C pro čistý PLA materiál na teplotu 93 °C).



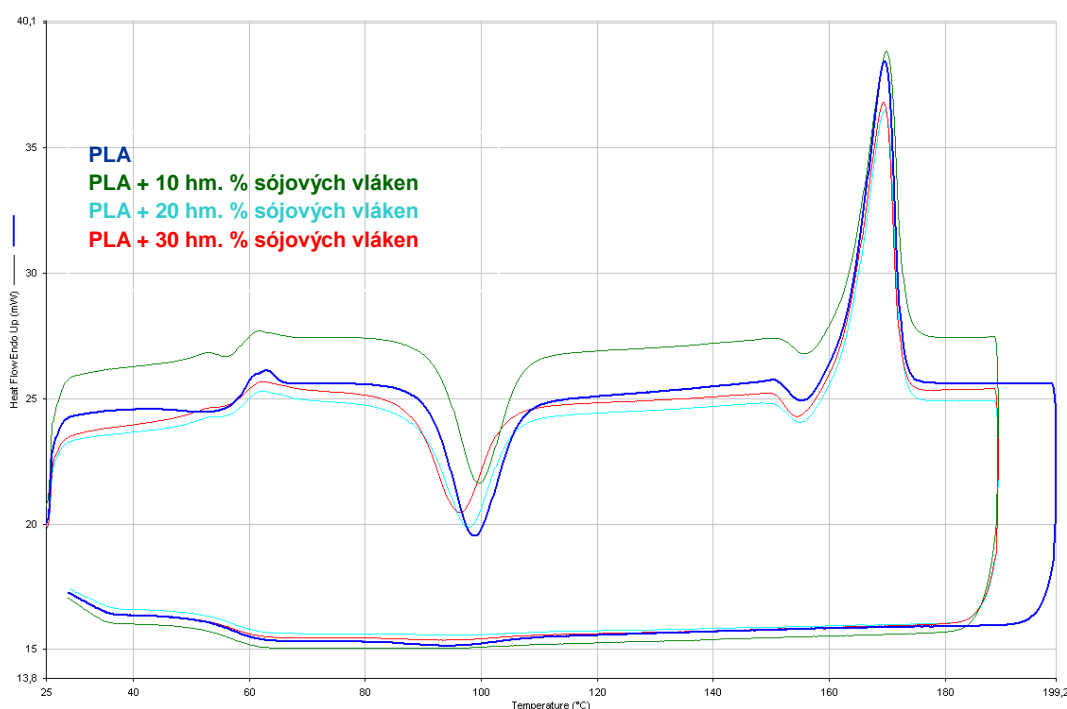
Obr. 4.4 DSC termogram PLA polymeru a PLA kompozitů s konopnými vlákny



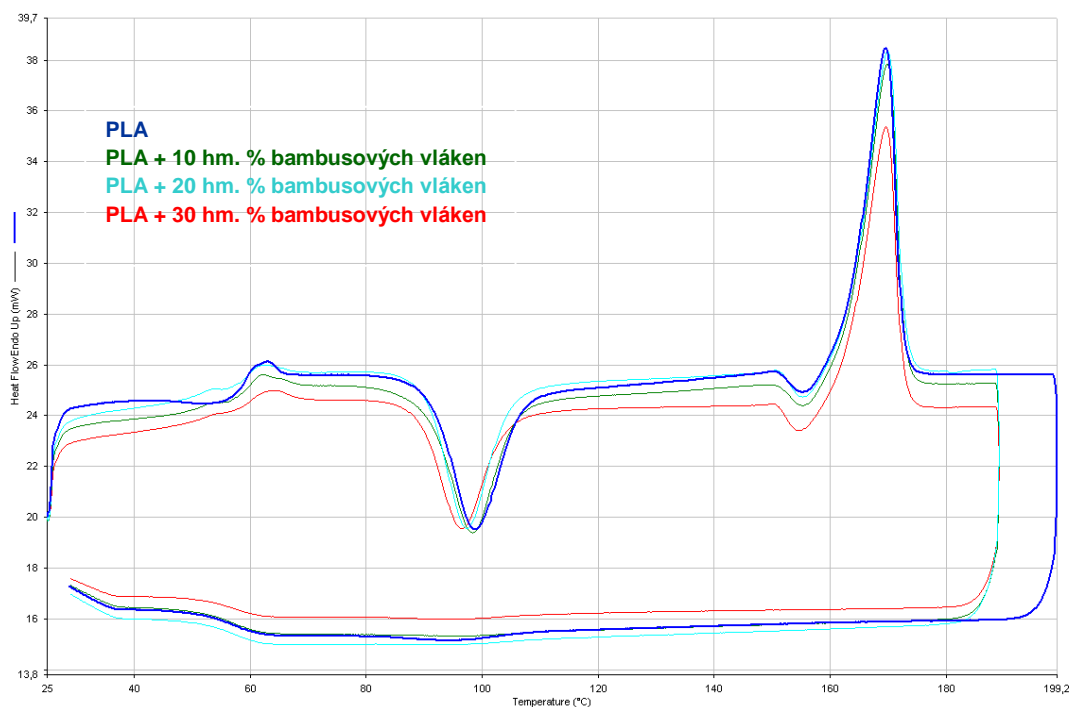
Obr. 4.5 DSC termogram PLA polymeru a PLA kompozitů s bavlněnými vlákny

Vliv bavlněných vláken na krystalizaci PLA výstřiků je zřejmý z obr. 4.5 a tab. 3.4. Oblast primární krystalizace u tohoto typu kompozitu bylo možné zaznamenat, resp. kvalitativně vyhodnotit, až při 30 hm. % vláken v matrici. Z DSC termogramu (viz obr. 4.5) lze ve shodě s předchozími případy kompozitů konstatovat, že i s přidavkem bavlněných vláken hodnota entalpie sekundární krystalizace ΔH_{sc1} klesá. U kompozitu s 10 hm. % bavlněných vláken byl pokles o 14 %, u kompozitu s 20 hm. % bavlněných vláken o 17 % a u kompozitu s 30 hm. % bavlněných vláken o 25 %. Rovněž teplota T_{sc1} se vzhledem k PLA matrici snížila u kompozitu s 10 hm. % bavlněných vláken o 2 °C, u kompozitu s 20 hm. % bavlněných vláken o 4 °C a u kompozitu s 30 hm. % bavlněných vláken o 5 °C.

V případě vlivu posledních dvou studovaných vláken sóji a bambusu na průběh primární krystalizace výstřiků lze konstatovat, že DSC termogramy neumožnily s dostatečnou přesností kvalitativně vyhodnotit průběh primární krystalizace kompozitů, resp. jejich vliv ve srovnání s vlákny banánu a konopí je výrazně menší (viz obr. 4.6 a obr. 4.7).



Obr. 4.6 DSC termogram PLA polymeru a PLA kompozitů se sójovými vlákny

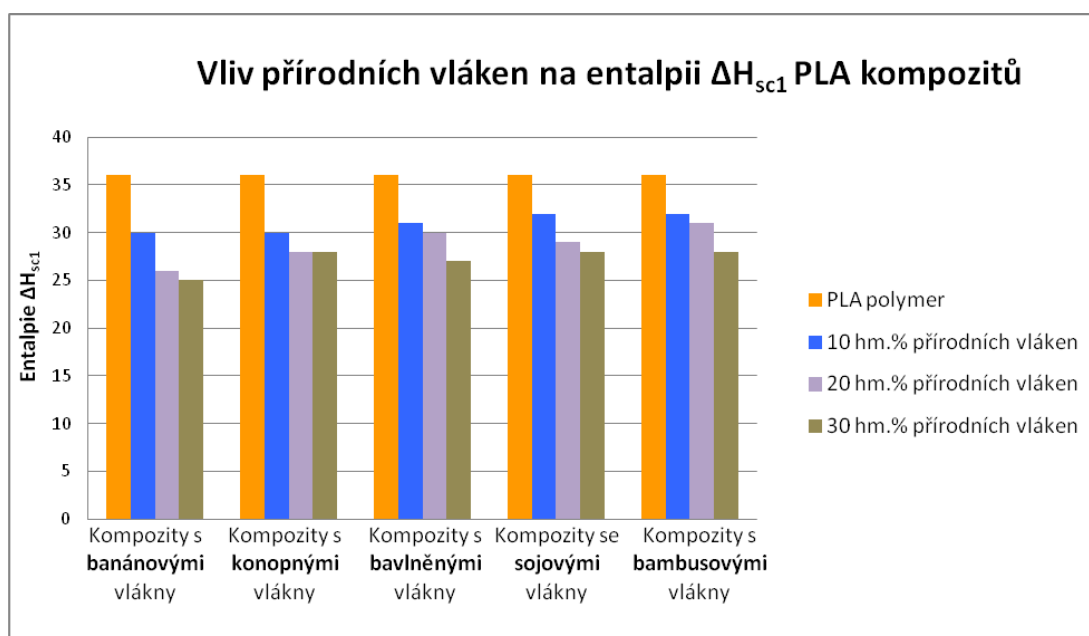


Obr. 4.7 DSC termogram PLA polymeru a PLA kompozitů s bambusovými vlákny

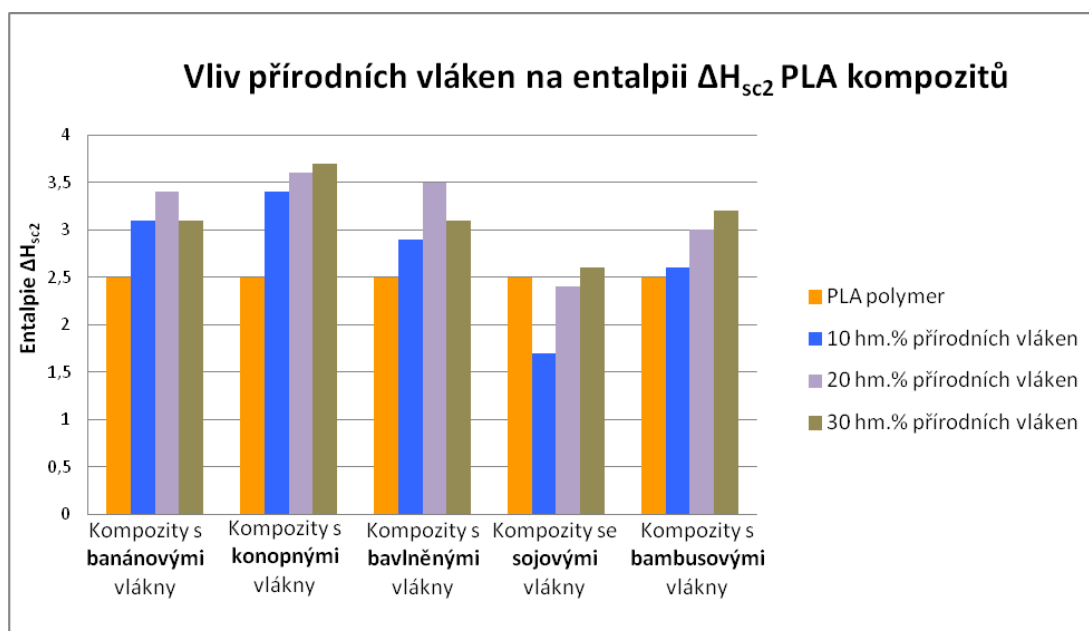
Obdobně jako v předchozích případech lze konstatovat, že i vlákna sóji a bambusu příznivě ovlivňují průběh sekundární krystalizace výstřiků hodnocené prostřednictvím ΔH_{sc1} . U kompozitu s 10 hm. % sójových vláken došlo k poklesu sekundární krystalizace o 11 %, u kompozitu s 20 hm. % sójových vláken o 19 % a u kompozitu s 30 hm. % sójových vláken o 22 % oproti PLA polymeru. U kompozitu s 10 hm. % bambusových vláken došlo k poklesu hodnot entalpií ΔH_{sc1} o 11 %, u kompozitu s 20 hm. % bambusových vláken o 14 % a u kompozitu s 30 hm. % bambusových vláken o 22 % oproti PLA polymeru. U kompozitů s vlákny sóji a bambusu je změna střední hodnoty T_{sc1} minimální ($1^{\circ}\text{C} \div 2^{\circ}\text{C}$). Průběh změny sekundární krystalizace, resp. hodnot ΔH_{sc1} u jednotlivých typů kompozitů, je zřejmý z tab. 4.1.

Výsledný stupeň krystalinity stanovený z rovnice 3.1, tedy z hodnot entalpie tání (ΔH_m) a entalpie sekundární krystalizace (ΔH_{sc1} , ΔH_{sc2}), jejichž závislost na typu a množství vláken v kompozitu je zřejmá z obr. 4.8 až obr. 4.10, je uveden pro daný typ kompozitu v tab. 3.4 a na obr. 4.11. Z těchto výsledků lze obecně konstatovat, že s vyšším množstvím přírodních vláken v PLA kompozitech se zvyšuje jejich krystalický obsah (viz tab. 4.1

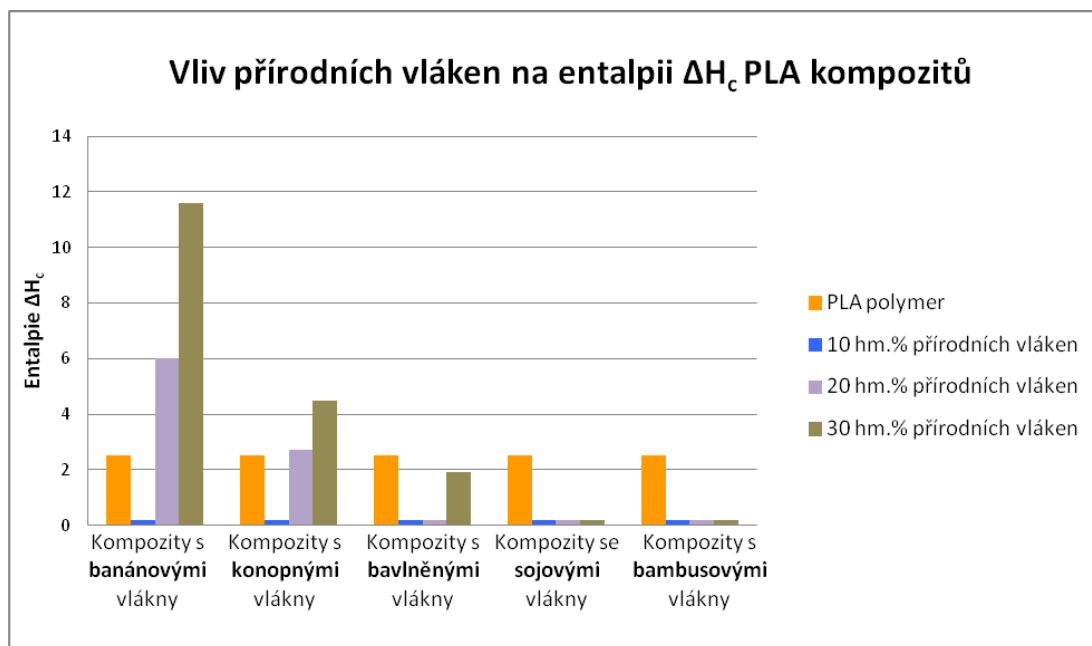
a obr. 4.11). Vzhledem ke skutečnosti, že DSC termogramy byly stanoveny vždy pro jeden vzorek (s ohledem na možnosti měření v laboratoři termických analýz) mohou být odchylky od růstové tendence stupně krystalinity (v závislosti na typu a množství vláken) přičteny skutečnosti, že větší množství vzorků v dané šarži by tyto nuance odstranilo, resp. zpřesnilo. Přesto lze na základě provedených experimentů dokladovat nárůst stupně krystalinity ve výstřiku se zvyšujícím se obsahem vláken v matrici.



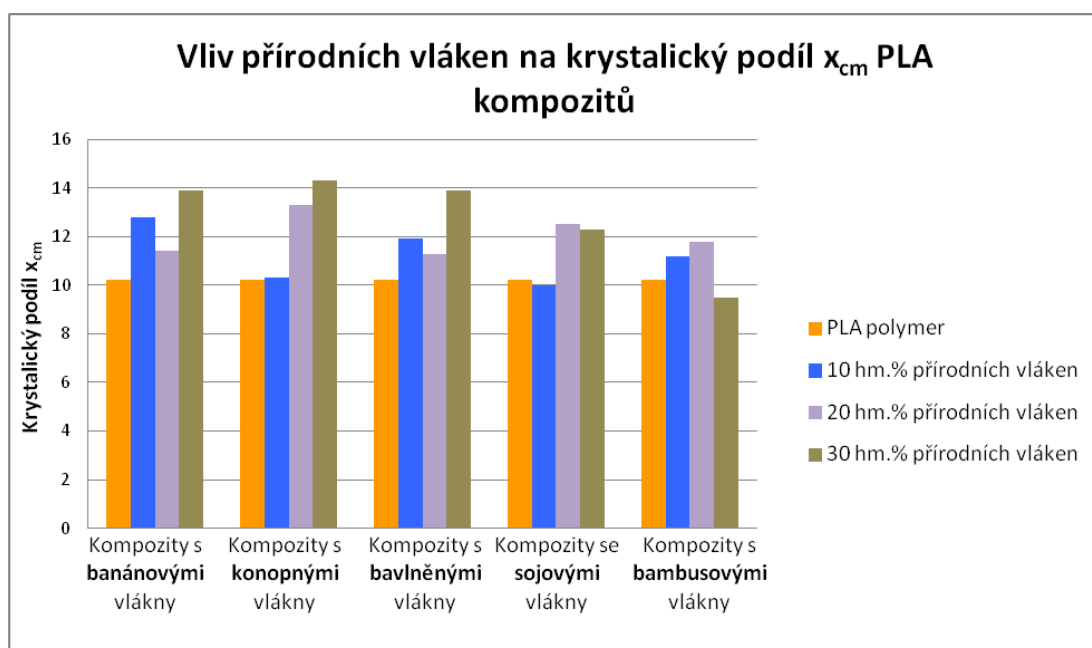
Obr. 4.8 Vliv přírodních vláken na entalpii ΔH_{sc1} PLA kompozitů



Obr. 4.9 Vliv přírodních vláken na entalpii ΔH_{sc2} PLA kompozitů



Obr. 4.10 Vliv přírodních vláken na entalpii ΔH_c PLA kompozitů



Obr. 4.11 Vliv přírodních vláken na krystalický podíl x_{cm} PLA kompozitů

Tab. 4.1 Vyhodnocení procentuálního nárůstu nebo poklesu hodnot entalpie sekundární krystalizace v první oblasti a krystalického podílu PLA kompozitů s přírodními vlákny vůči PLA polymeru,

(-) - pokles, (+) - nárůst

Kompozit	Sekundární krystalizace	Krystalický podíl
	ΔH_{sc1}	X_{cm}
PLA+10BV	-17%	+2,6%
PLA+20BV	-28%	+1,2%
PLA+30BV	-31%	+3,7%
PLA+10KV	-17%	+0,1%
PLA+20KV	-22%	+3,1%
PLA+30KV	-22%	+4,1%
PLA+10BAV	-14%	+1,7%
PLA+20BAV	-17%	+1,1%
PLA+30BAV	-25%	+3,7%
PLA+10SV	-11%	-0,2%
PLA+20SV	-19%	+2,3%
PLA+30SV	-22%	+2,1%
PLA+10BAM	-11%	+1,0%
PLA+20BAM	-14%	+1,6%
PLA+30BAM	-22%	-0,7%

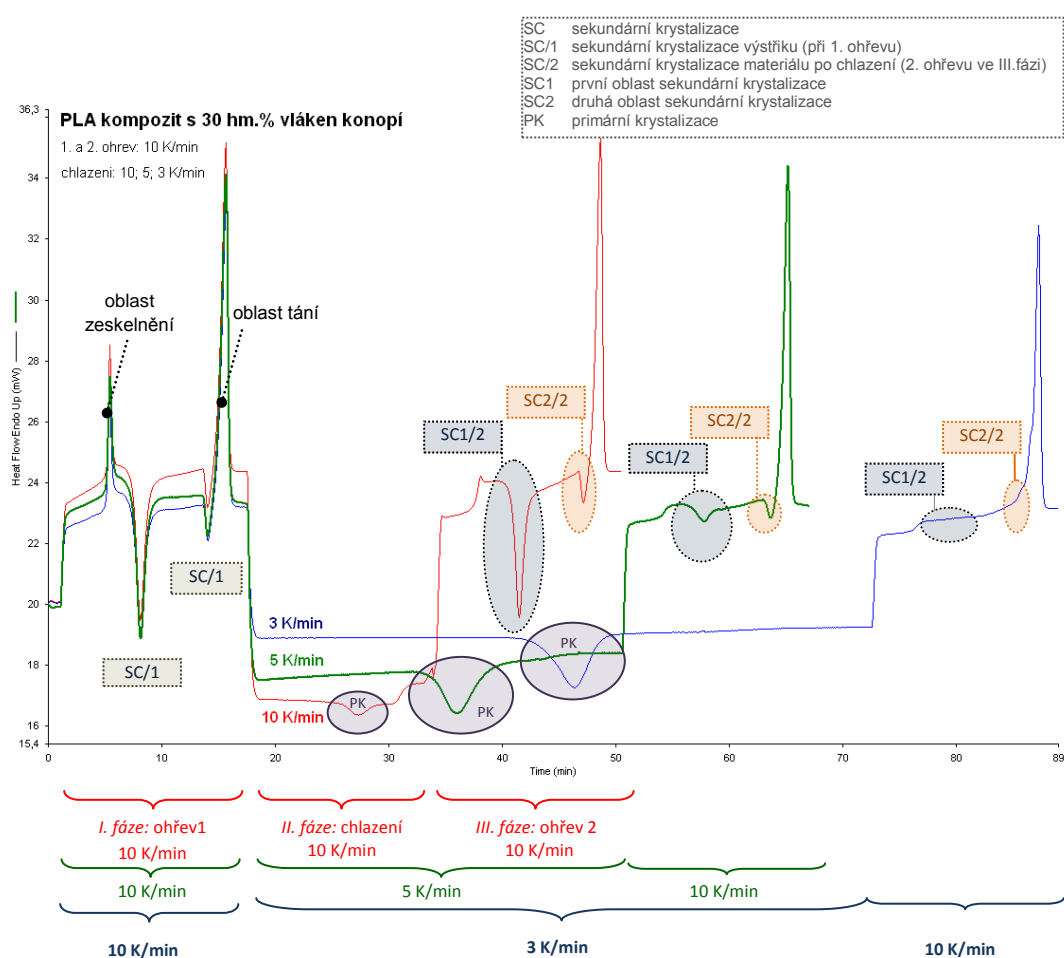
4.2 Vyhodnocení vlivu rychlosti chlazení na krystalizaci PLA kompozitu

Pro hodnocení vlivu rychlosti chlazení na krystalizaci PLA kompozitů byly v experimentálním měření vybrány kompozity s 30 hm. % vláken banánu a konopí, tedy kompozity, u nichž obsah vláken zaznamenal výrazný vliv na jejich primární krystalizaci (viz tab. 3.5, tab. 3.6 a obr. 4.12, obr. 4.13).

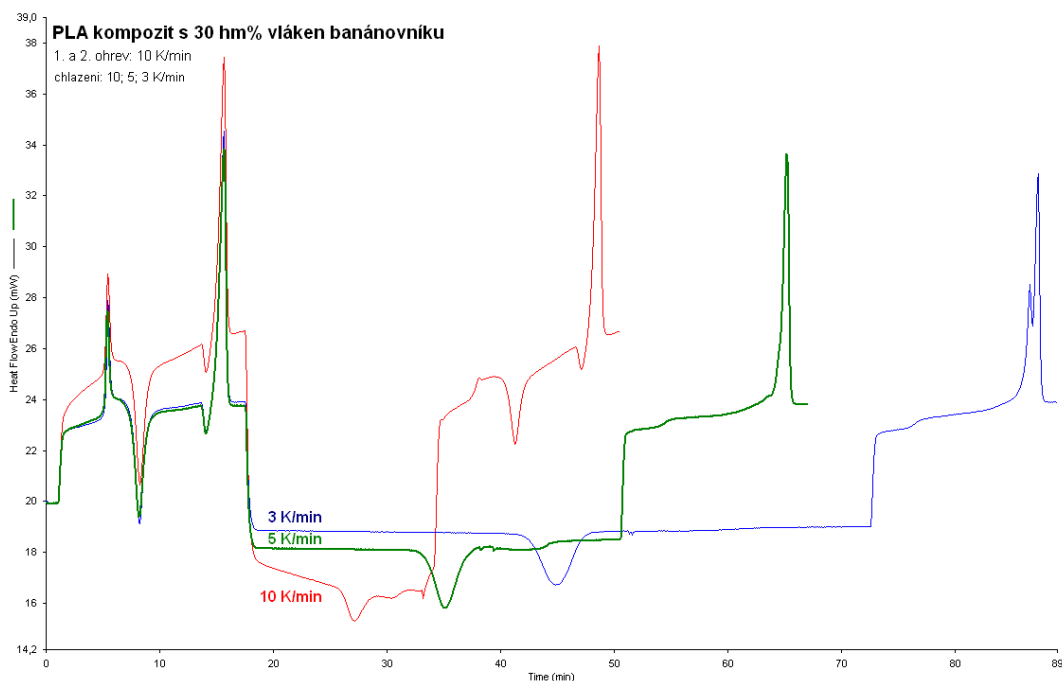
Z experimentálního měření je zřejmý výrazný vliv rychlosti chlazení na krystalizaci PLA kompozitu. Při zaměření se na průběh primární krystalizace lze konstatovat, že u obou vzorků s klesající rychlostí chlazení vzrůstá hodnota entalpie ΔH_c . U kompozitu s banánovými vlákny a rychlostí chlazení 5 °C/min tato hodnota vzrostla o 182 % a u rychlosti chlazení 3 °C/min o 236 % oproti kompozitu chlazenému nejvyšší rychlostí v rámci studie 10 °C/min. U kompozitu s konopnými vlákny a rychlostí chlazení 5 °C/min byl zaznamenán vzrůst entalpie ΔH_c o 575 %, a u rychlosti chlazení 3 °C/min o 725 % oproti kompozitu chlazenému rychlostí 10 °C/min. Rychlost chlazení

měla vliv i na teplotu T_c . S klesající rychlostí chlazení se teplota primární krystalizace T_c zvyšovala, a tudíž primární krystalizace nastane za vyšších teplot.

Vliv rychlosti chlazení na sekundární krystalizaci se projevil opět u obou vzorků. U kompozitu s banánovými vlákny sekundární krystalizace zanikla již při rychlosti chlazení 5 °C/min (viz obr. 4.13). U kompozitu s konopnými vlákny při rychlosti chlazení 5 °C/min se hodnoty entalpií $\Delta H_{SC1/2}$ a $\Delta H_{SC2/2}$ snížily oproti rychlosti chlazení 10 °C/min, při rychlosti chlazení 3 °C/min sekundární krystalizace zanikla úplně (viz obr. 4.12).

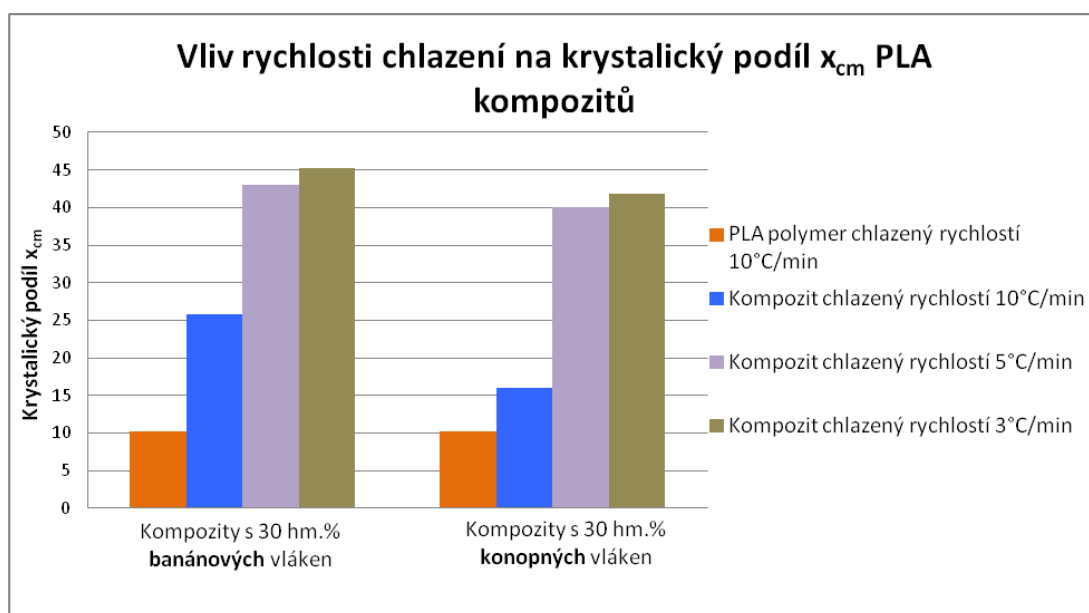


Obr. 4.12 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % konopných vláken v závislosti na rychlosti chlazení



Obr. 4.13 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % banánových vláken v závislosti na rychlosti chlazení

Shrnutím lze konstatovat, že s klesající rychlostí chlazení se zvyšuje podíl primární krystalizace a snižuje se podíl sekundární krystalizace. V hodnocení vlivu rychlosti chlazení na krystalický podíl (viz tab. 3.6 a obr. 4.14) je patrné, že s klesající rychlostí chlazení vzrůstá obsah krystalické fáze ve struktuře kompozitu.



Obr. 4.14 Vliv rychlosti chlazení na krystalický podíl x_{cm} PLA kompozitů

5 Závěr

Záměrem bakalářské práce bylo hodnocení vlivu přírodních vláken na průběh primární a sekundární krystalizace u kompozitních výstřiků s PLA matricí pomocí metody DSC. K experimentálnímu měření byly použity kompozity s přírodními vlákny banánu, konopí, bavlny, sóji a bambusu s rozdílným procentuálním obsahem vláken. Porovnáním jednotlivých naměřených hodnot lze prokázat pozitivní vliv přírodních vláken na průběh primární krystalizace zejména u kompozitů s banánovými a konopnými vlákny. U těchto kompozitů s vzrůstajícím procentuálním obsahem přírodních vláken se výrazným způsobem zvýšila primární krystalizace a naopak klesla krystalizace sekundární (tzv. dokrystalizace), což je vhodné z hlediska tvarové stálosti dílů. Analýza potvrzuje vliv vláken, potažmo primární krystalizace, na obsah krystalického podílu ve struktuře kompozitních výstřiků. U vzorků, kde proběhla větší primární krystalizace, byl zaznamenán nárůst krystalického podílu oproti čistému PLA polymeru. Z těchto důvodů byla banánová a konopná vlákna vyhodnocena jako vlákna nejvhodněji ovlivňující krystalizaci kompozitů s PLA matricí, působící ve struktuře materiálu obdobně jako nukleační činidla.

Z výsledků experimentálního měření vlivu přírodních vláken na průběh krystalizace byly podrobeny vzorky kompozitních výstřiků s 30 hm. % banánových a konopných vláken analýze vlivu rychlosti chlazení na průběh krystalizace. Při této etapě měření bylo ověřeno, že s klesající rychlostí chlazení dochází k zvyšování podílu primární krystalizace a současně podíl sekundární krystalizace se zmenšuje, až postupně vymizí. U kompozitu s 30 hm. % banánových vláken došlo k vymizení sekundární krystalizace již při chlazení 5 °C/min, u kompozitu s 30 hm. % konopných vláken až při rychlosti chlazení 3 °C/min. Při porovnání obsahu krystalického podílu u vzorků s různou rychlostí chlazení je patrné, že s klesající rychlostí chlazení vzrůstá obsah krystalického podílu ve struktuře kompozitu. Na základě výše uvedených skutečností je zřejmé, že výrobky, které jsou chlazeny pomalejší rychlostí, jsou za standardních podmínek tvarově stabilnější než výrobky, které jsou chlazeny rychleji. V potaz se musí ovšem vzít i ekonomický faktor.

Čím déle probíhá ochlazování, tím více se prodlouží výrobní cyklus a zároveň se tím i zvýší cena výrobku.

Literatura

- [1] KROISOVÁ, D.: *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [2] PTÁČEK, L. a kol.: *Nauka o materiálu II*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 1999. ISBN 80-7204-130-4.
- [3] <http://www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf> (květen 2013)
- [4] LEDNICKÝ, F.: *Mikroskopie a morfologie polymerů. Díl 2. Morfologie polymerů*. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0.
- [5] HORSKÁ, P.: *Optimalizace povrchových úprav polymerů pro mikroskopická pozorování*. Diplomová práce. Brno: VUT v Brně, 2011.
- [6] BĚHÁLEK, L.: *Morfologie polymerů*. Přednášky VIP. Liberec: TU v Liberci, 2012.
- [7] LOUDA, P.: *Plasty*. Přednášky FS TUL. Liberec: TU v Liberci, 2005.
- [8] <http://uloz.to/x26EhcZ/36-priprava-polymeru-doc> (duben 2013)
- [9] <http://www.primat.cz/vscht/predmety/laborator-oboru-polymerni-materialy-i-q6035/studium-kinetiky-krystalizace-polymeru-m158608/> (duben 2013)
- [10] MEISSNER, B.; ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL Alfa, 1987. ISBN 04-634-87.
- [11] <http://jan.pospichal.biz/kestazeni/> (polymerní materiály. ppt) (duben 2013)
- [12] KRAJČÍK, L.: *Kinetika krystalizace kopolymerů PP*. Bakalářská práce. Brno: VUT v Brně, 2011.
- [13] PLUHAŘ, J.; KORITTA, J.: *Strojírenské materiály*. Praha: SNTL/Alfa, 1977. ISBN 04-212-77.
- [14] <http://ebookbrowse.com/uvod-do-problematiky-pri-zpracovani-polymeru-ppt-d114783134> (duben 2013)
- [15] KREBS, J.: *Teorie a technologie zpracování plastů*. Liberec: VŠST v Liberci, 1981. ISBN 55-823-80.
- [16] BĚHÁLEK, L.: *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů*. Přednášky. Liberec: TU v Liberci, 2008.
- [17] <http://www.mmspektrum.com/clanek/soucasnost-technickeho-vysokeho-skolstvi.html> (duben 2013)

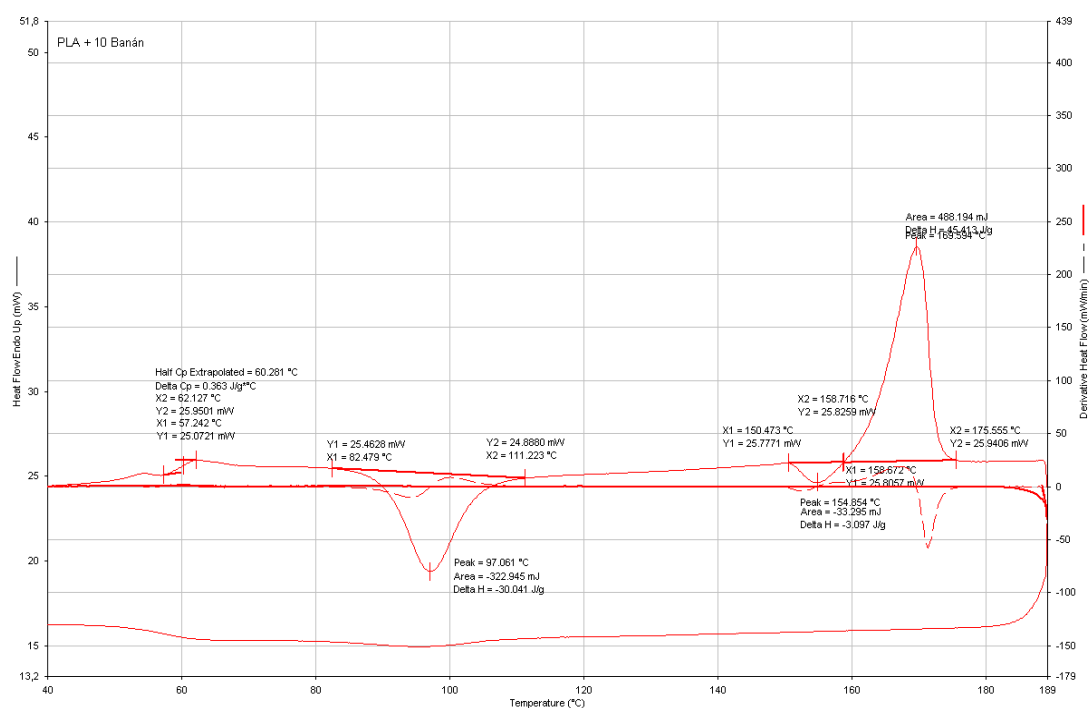
- [18] <http://www.chempoint.cz/balkova> (duben 2013)
- [19] http://vyuka.z-moravec.net/download/rtg_print.pdf (duben 2013)
- [20] http://www.technomat.cz/data/katedry/kmt/KMT_NEM_PR_14_CZE_Kroisova_Biodegradovatelne_polymery_a_biokompozity.pdf (květen 2013)
- [21] FAŠIANOK, J.: *Biologicky odbouratelné polymerní materiály*. Bakalářská práce. Liberec: TU v Liberci, 2010.
- [22] http://www.vscht.cz/lam/new/VK0CH06_3.pdf (duben 2013)
- [23] <http://polymersource.com/PLA/paper1.pdf> (květen 2013)
- [24] http://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding-pdf.pdf (květen 2013)
- [25] <http://www.svetbaleni.cz/vyrobci-dodavatele/sb-1-2009-dodavatel-materily-obalove-folie-z-biodegradabilnich-plastu.htm> (duben 2013)
- [26] http://www.packagingdesignarchive.org/archive/pack_details/290-pla-vase (duben 2013)
- [27] <http://appliedminerals.com/applications/polymer-composites> (duben 2013)
- [28] BRDLÍK, P.: *Studie fázových přeměn výstřiků z polypropylenu metodou DSC v závislosti na podmínkách temperace*. Bakalářská práce. Liberec: TU v Liberci, 2007.
- [29] ČSN EN ISO 1135 – 1: 2010
- [30] <http://polymersource.com/PLA/paper1.pdf> (květen 2013)
- [31] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.: *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*. CRC Press, 2005.

Přílohy

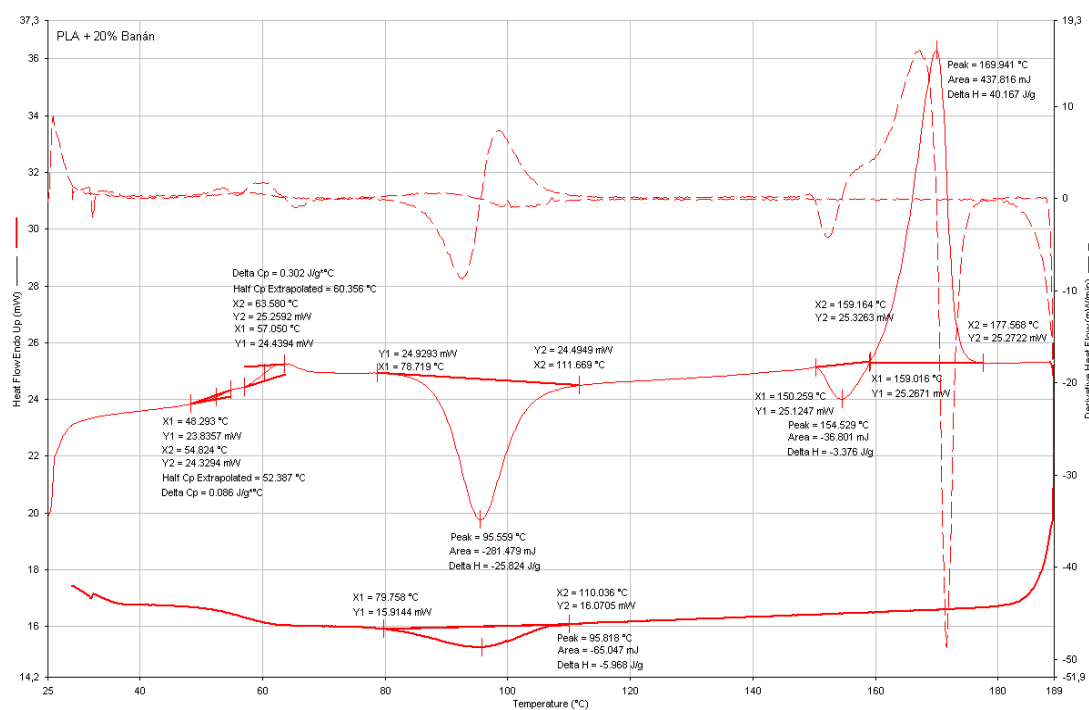
Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

Příloha 2: DSC termogramy PLA kompozitů s 30 hm. % banánových a konopných vláken v závislosti na rychlosti chlazení

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

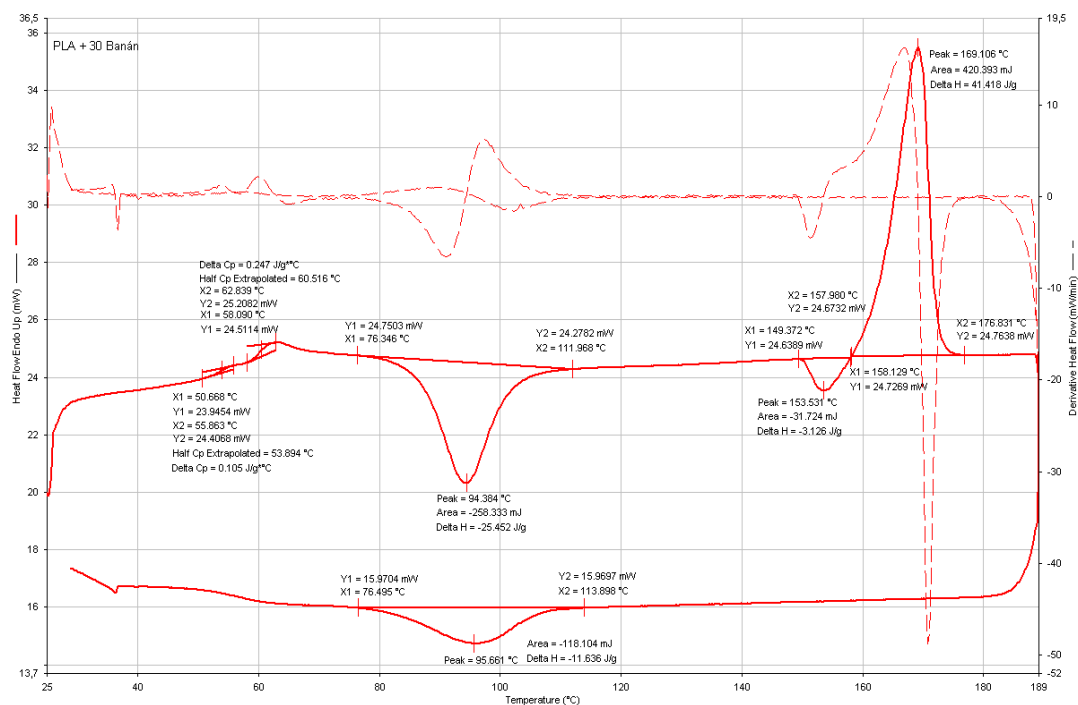


Obr. P1 DSC termogram PLA kompozitu s 10 hm. % banánových vláken

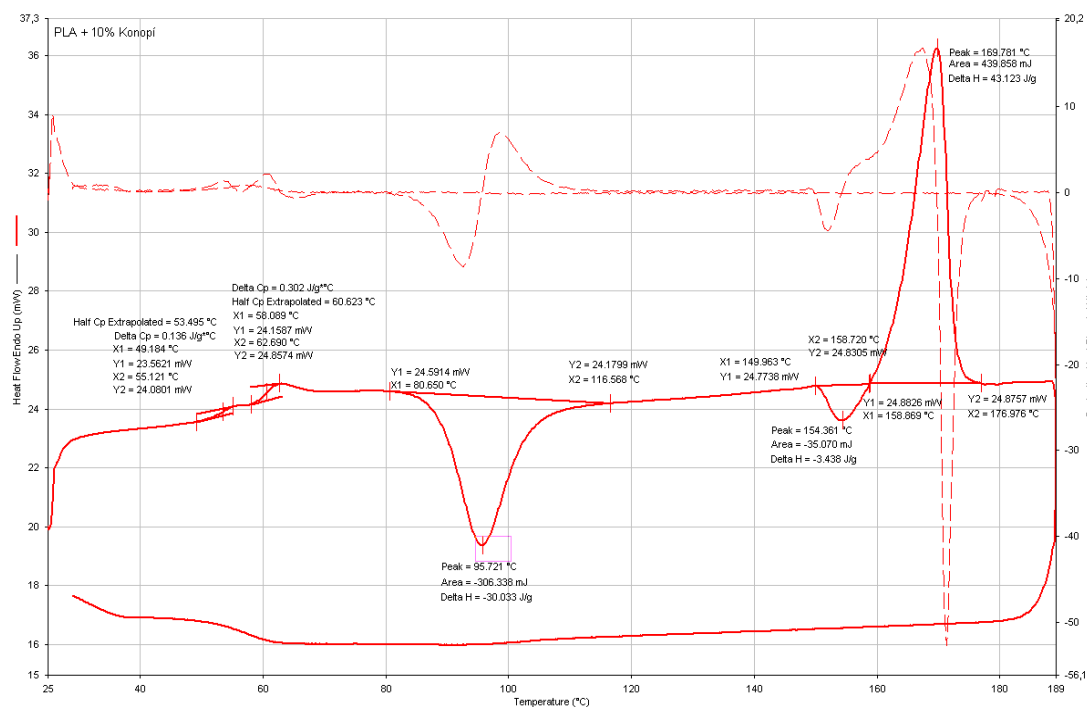


Obr. P2 DSC termogram PLA kompozitu s 20 hm. % banánových vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

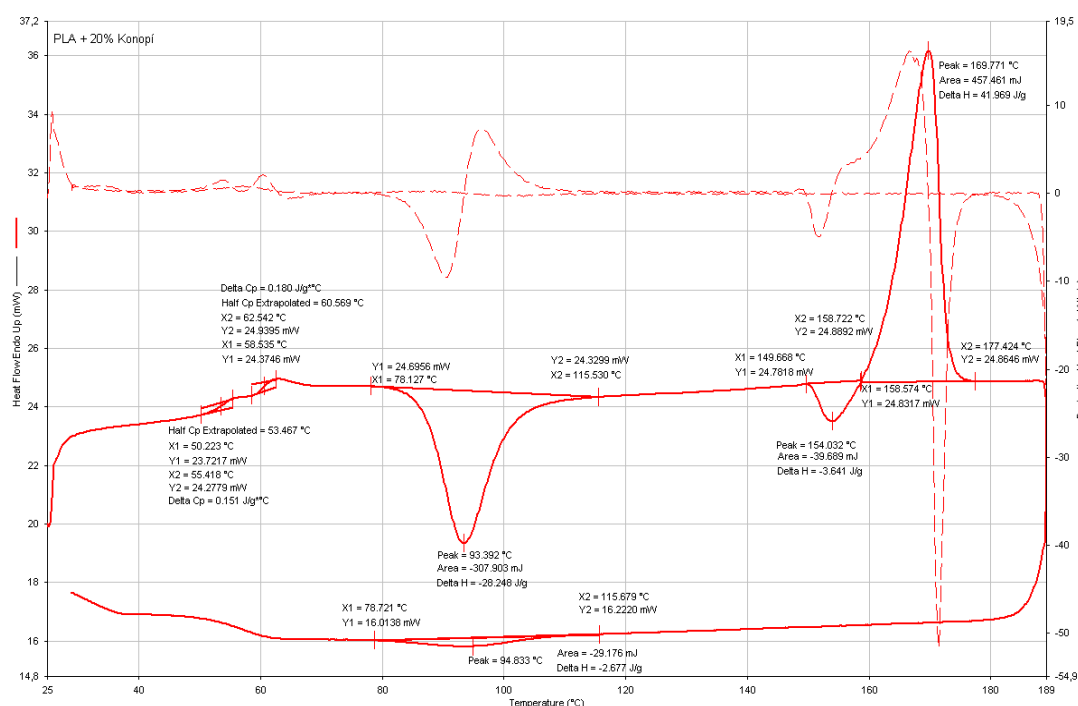


Obr. P3 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % banánových vláken

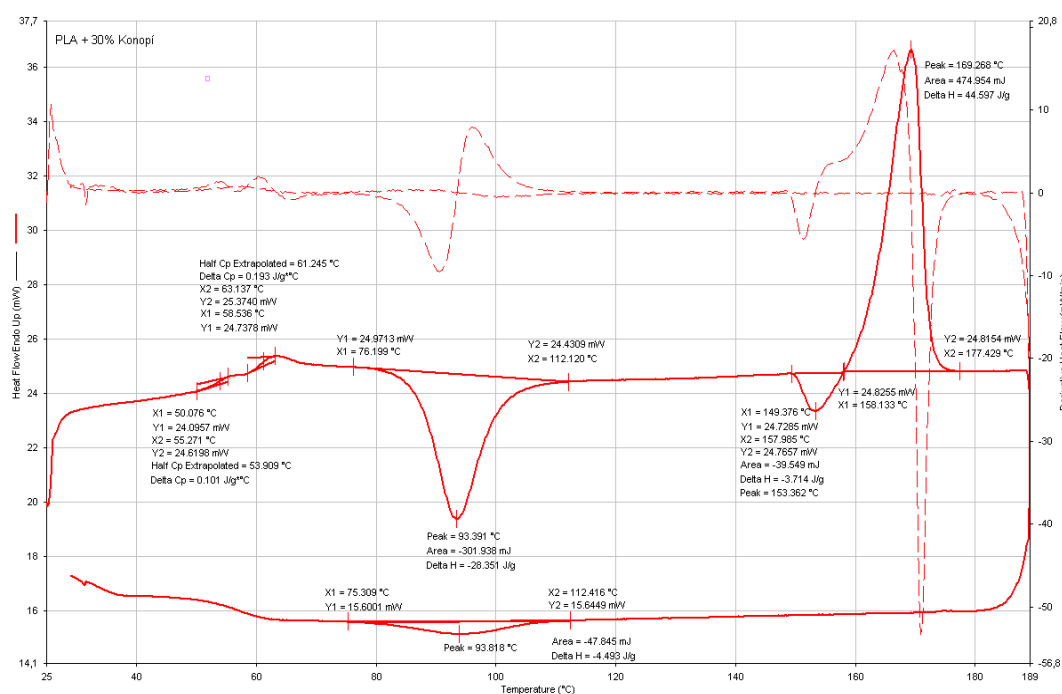


Obr. P4 DSC termogram PLA kompozitu s 10 hm. % konopných vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

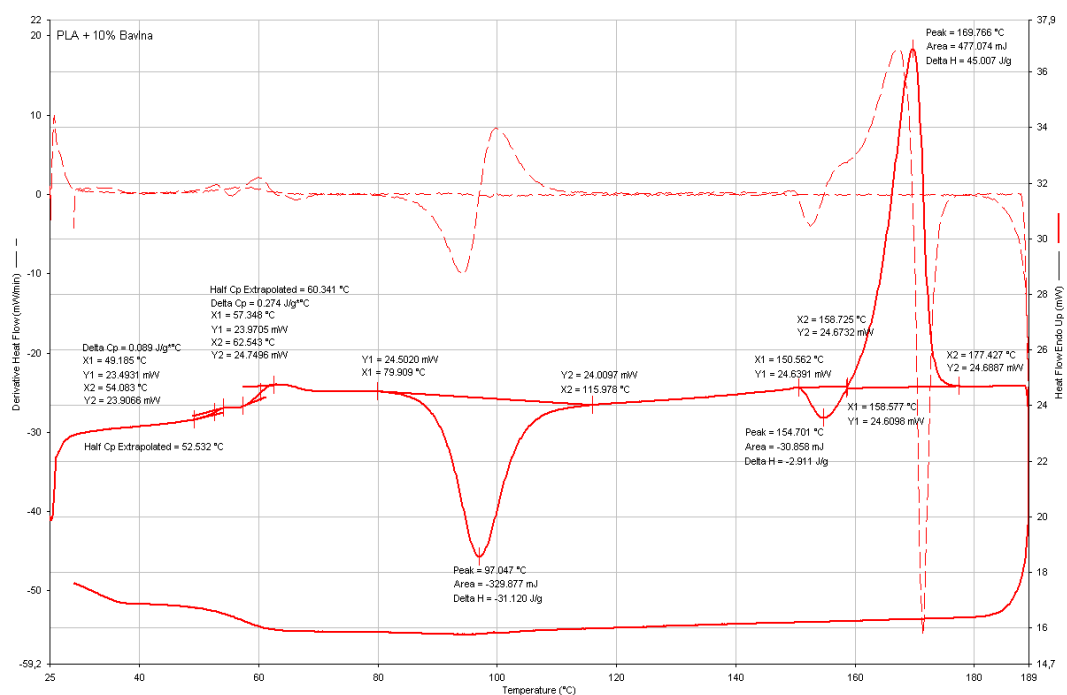


Obr. P5 DSC termogram PLA kompozitu s 20 hm. % konopných vláken

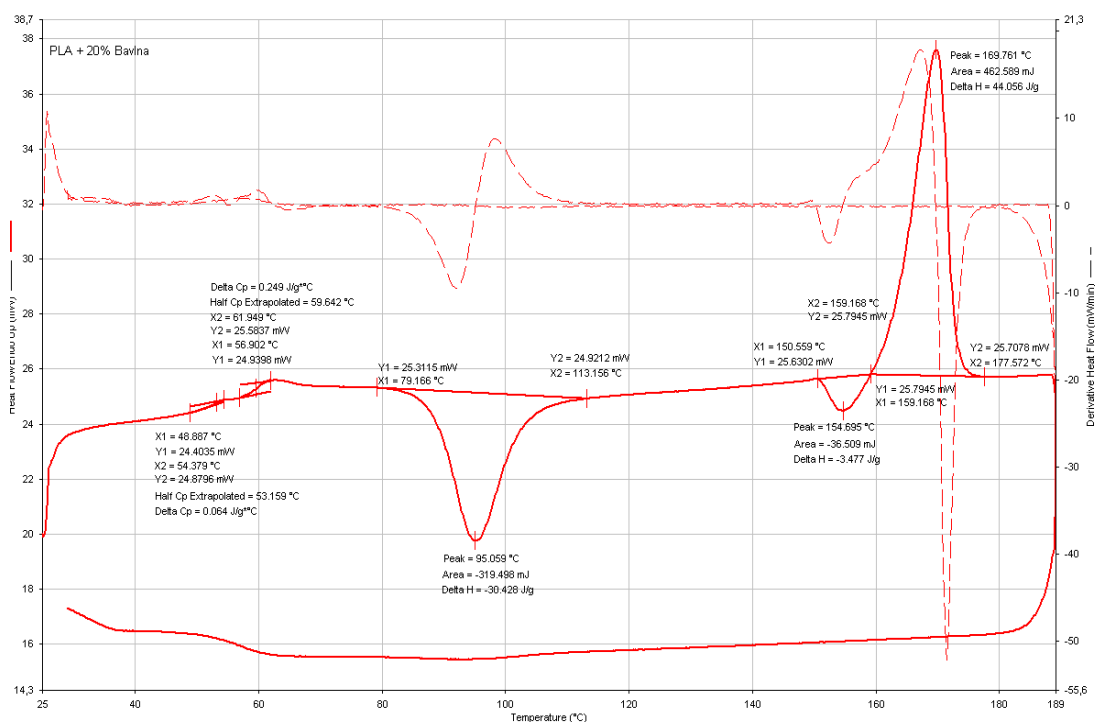


Obr. P6 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % konopných vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

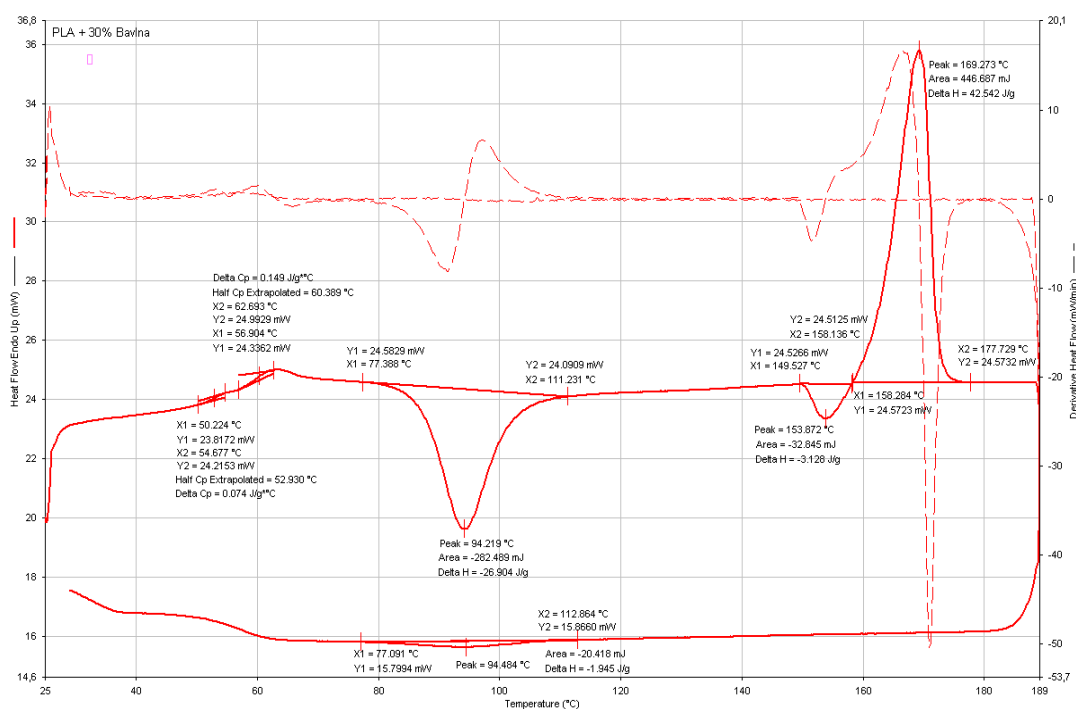


Obr. P7 DSC termogram PLA kompozitu s 10 hm. % bavlněných vláken

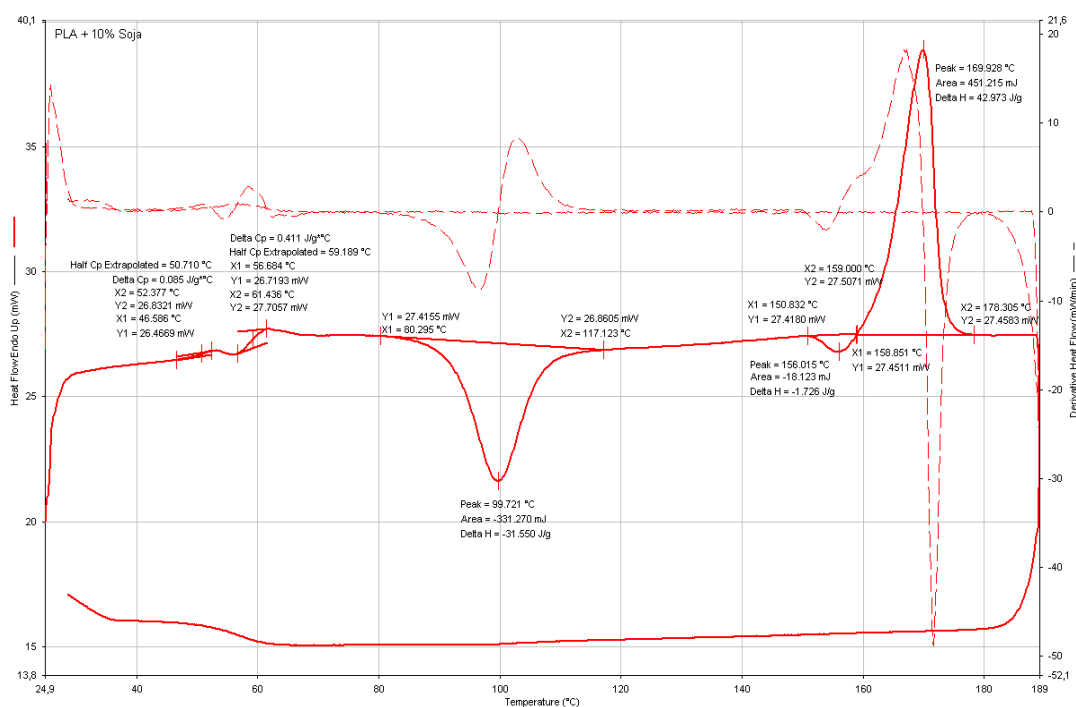


Obr. P8 DSC termogram PLA kompozitu s 20 hm. % bavlněných vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

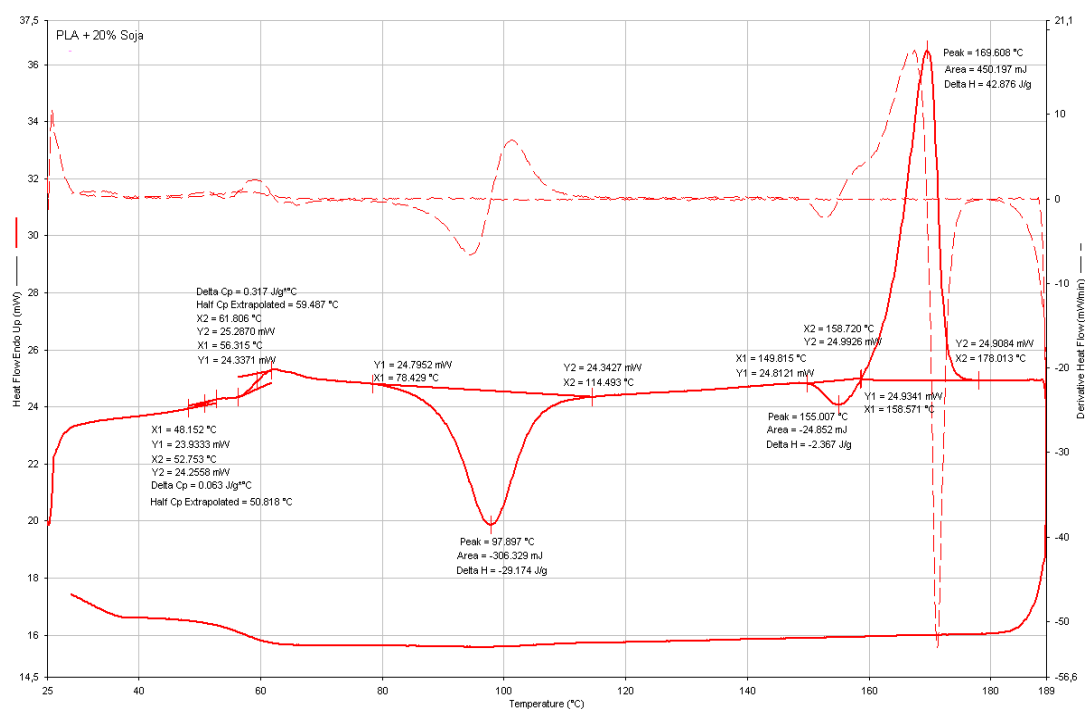


Obr. P9 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % bavlněných vláken

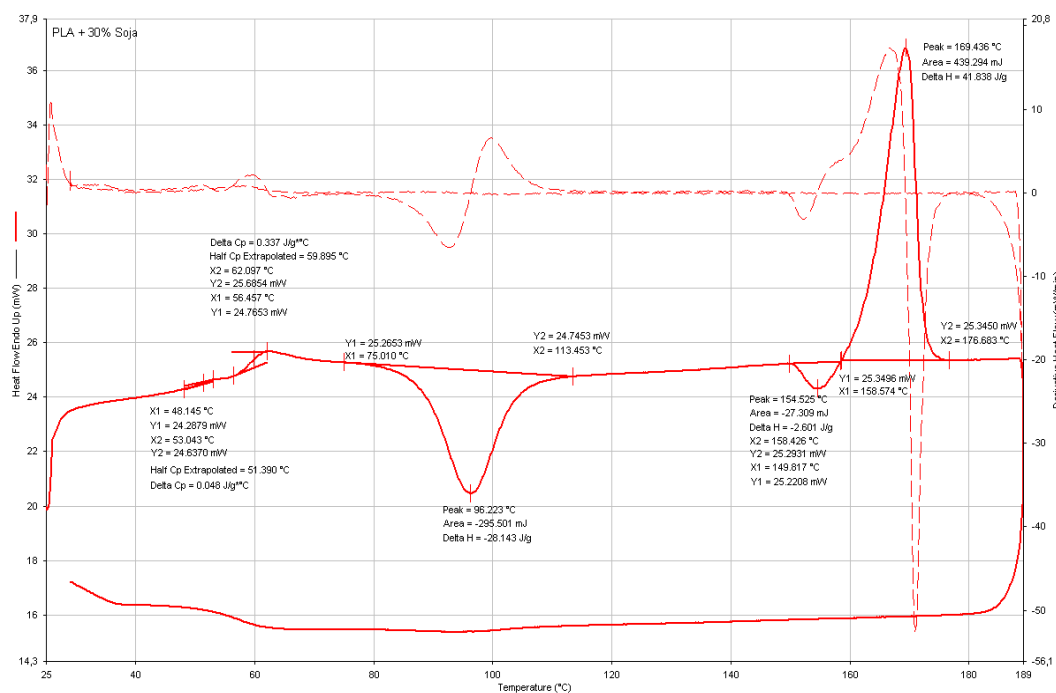


Obr. P10 DSC termogram PLA kompozitu s 10 hm. % sójových vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

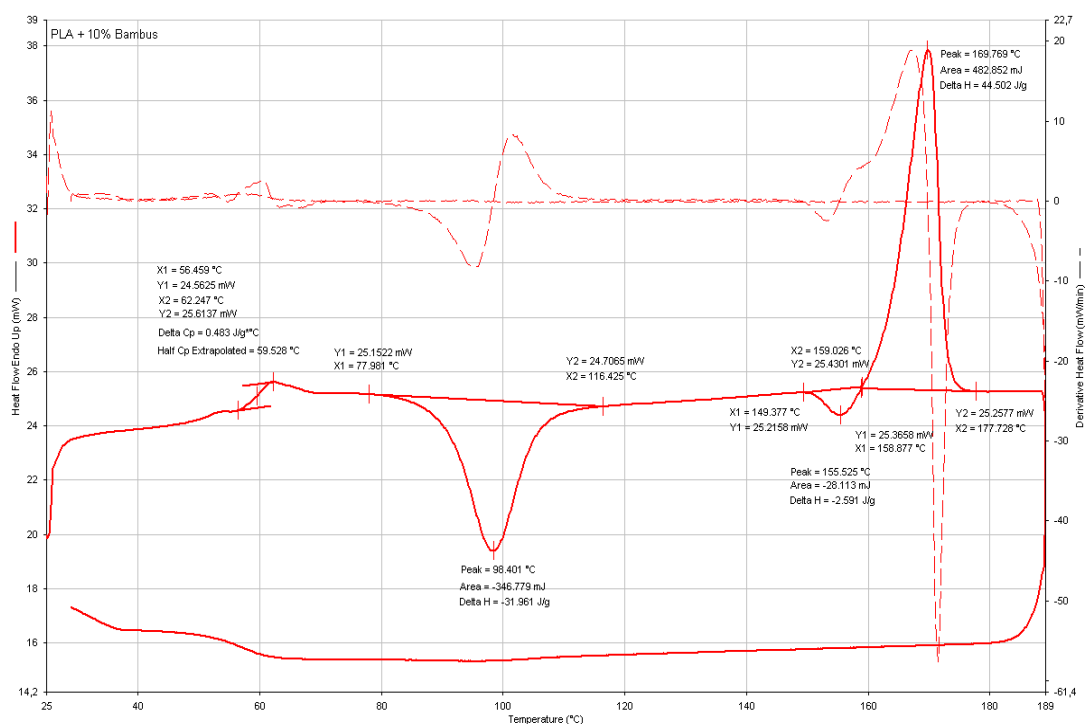


Obr. P11 DSC termogram PLA kompozitu s 20 hm. % sójových vláken

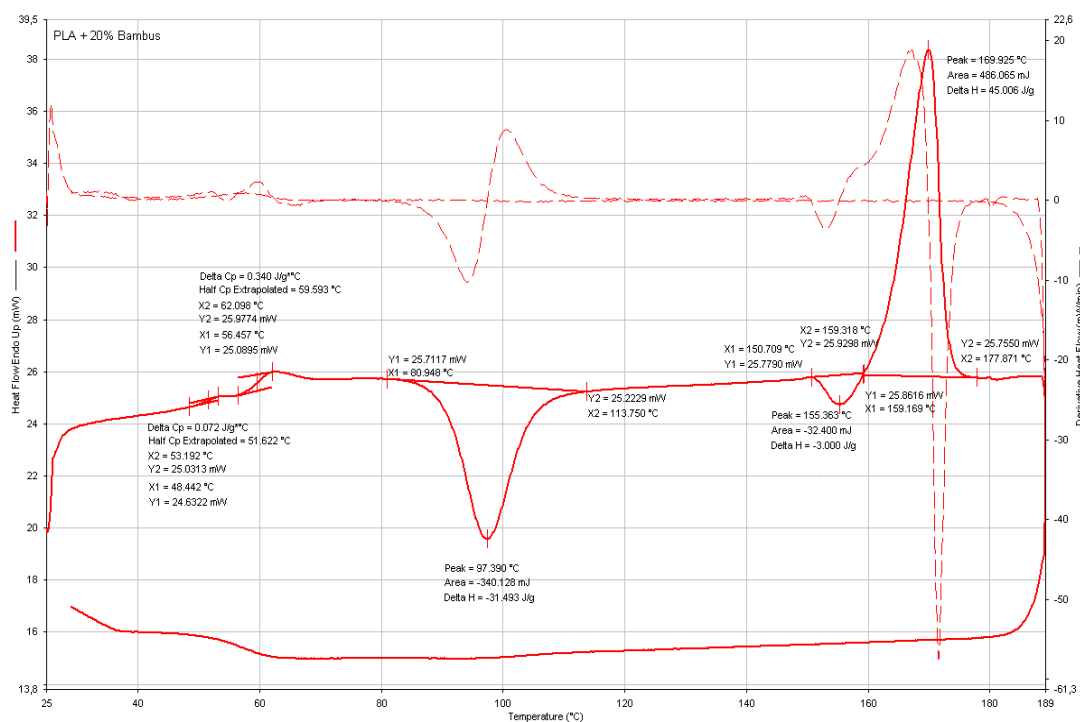


Obr. P12 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % sójových vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

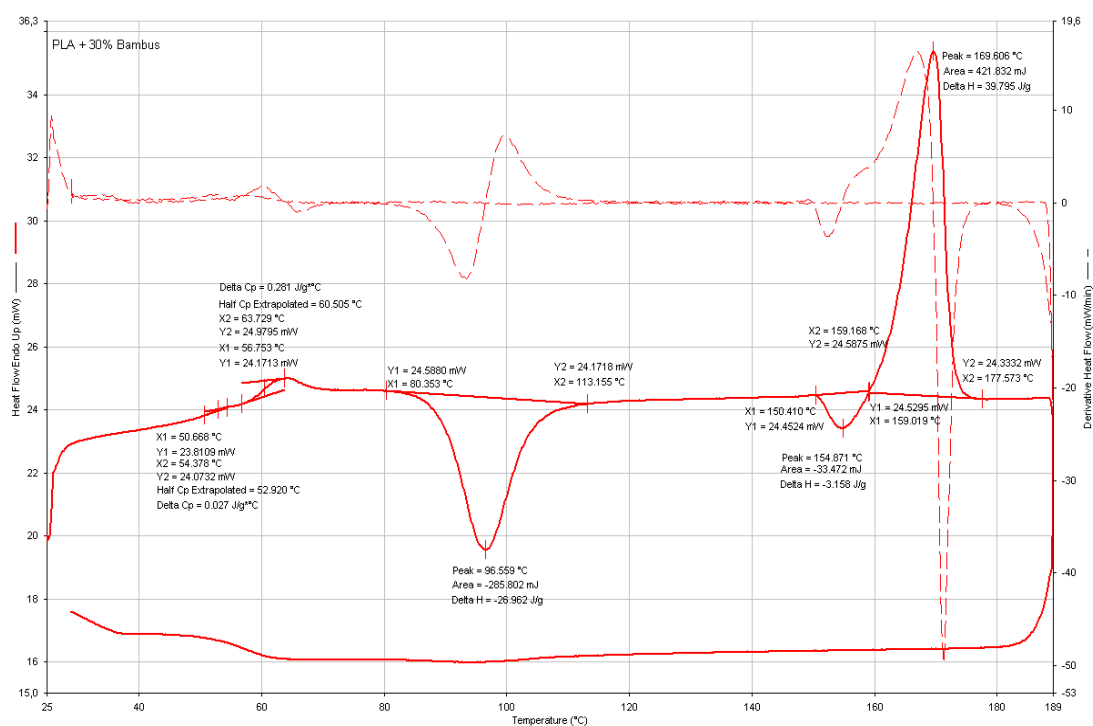


Obr. P13 DSC termogram PLA kompozitu s 10 hm. % bambusových vláken



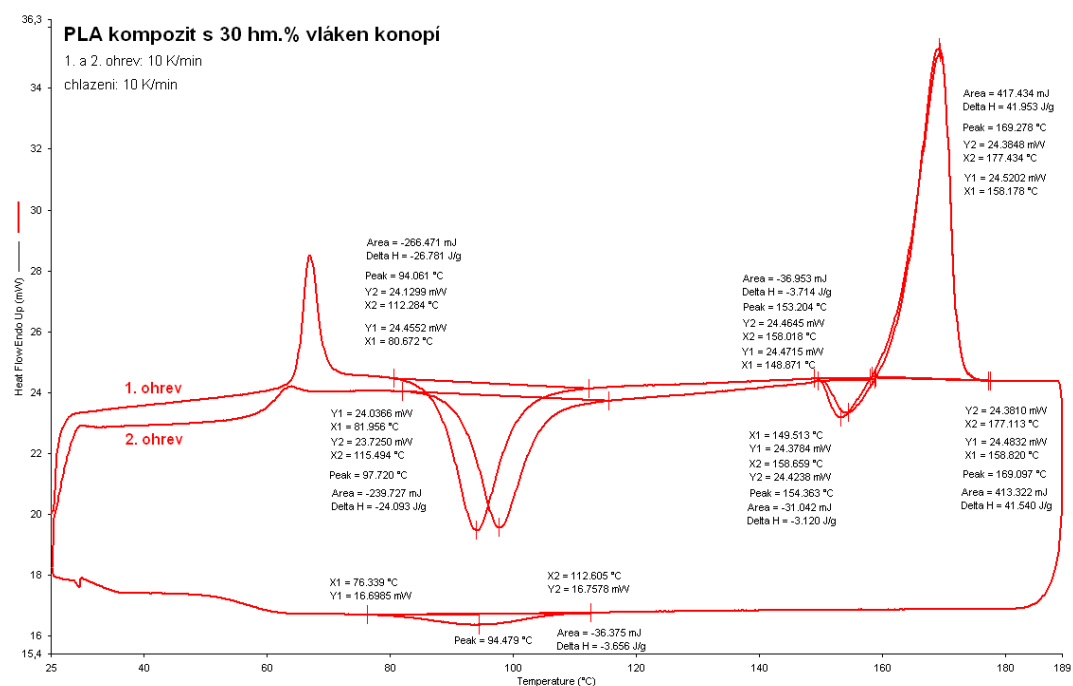
Obr. P14 DSC termogram PLA kompozitu s 20 hm. % bambusových vláken

Příloha 1: DSC termogramy PLA kompozitů s banánovými, konopnými, bavlněnými, sójovými a bambusovými vlákny

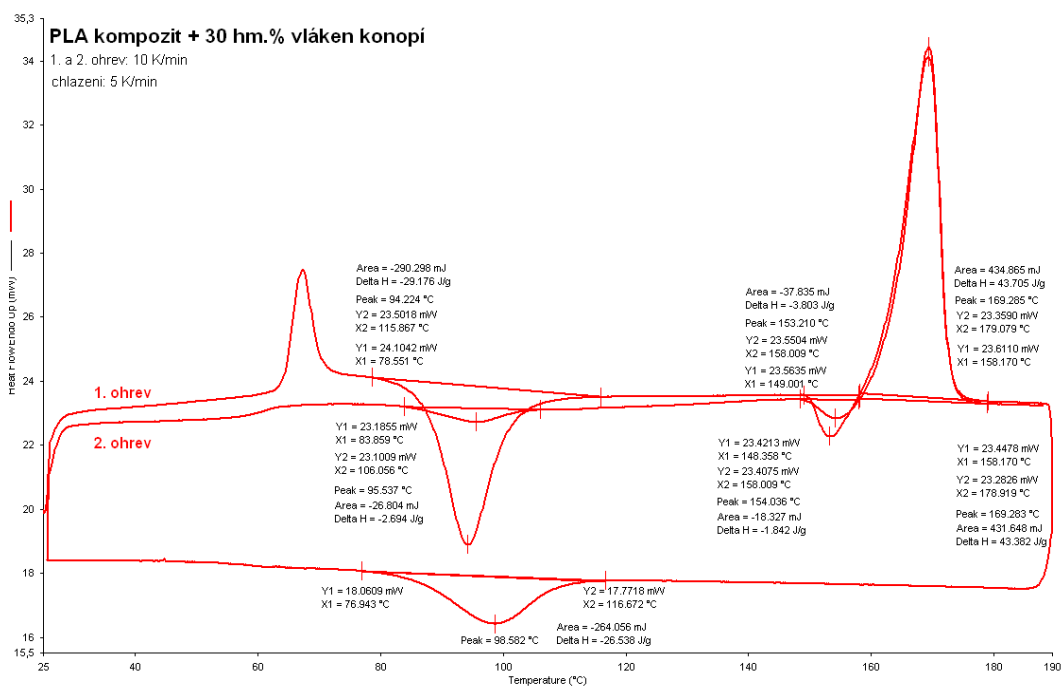


Obr. P15 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % bambusových vláken

Příloha 2: DSC termogramy PLA kompozitů s 30 hm. % banánových a konopných vláken v závislosti na rychlosti chlazení

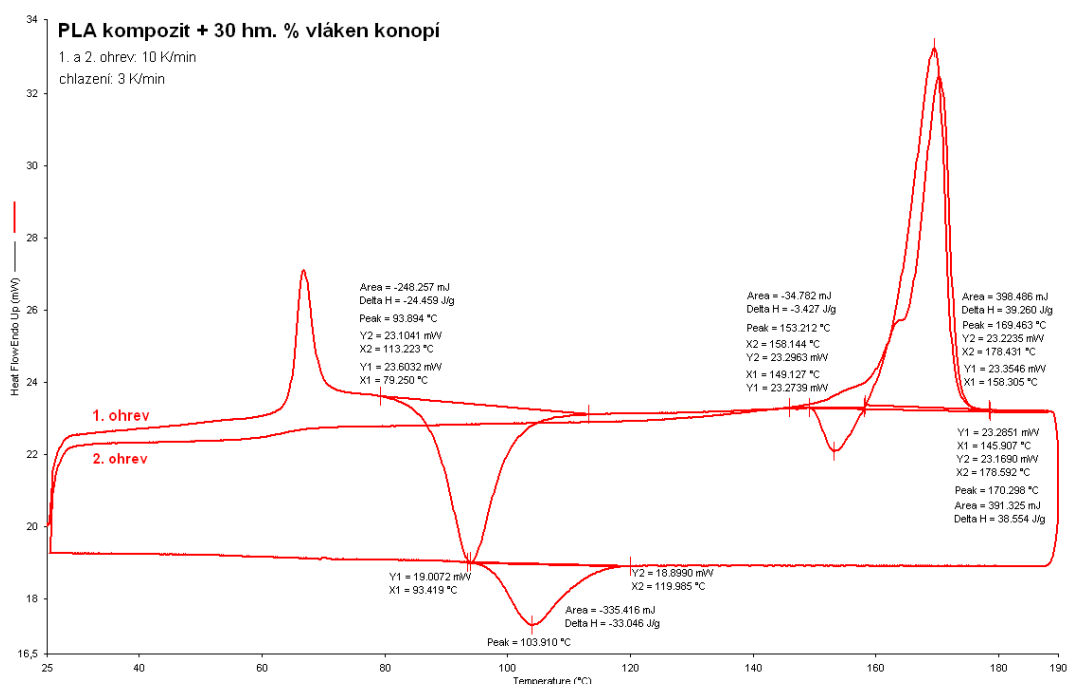


Obr. P16 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % konopných vláken
chlazený rychlostí 10 °C/min

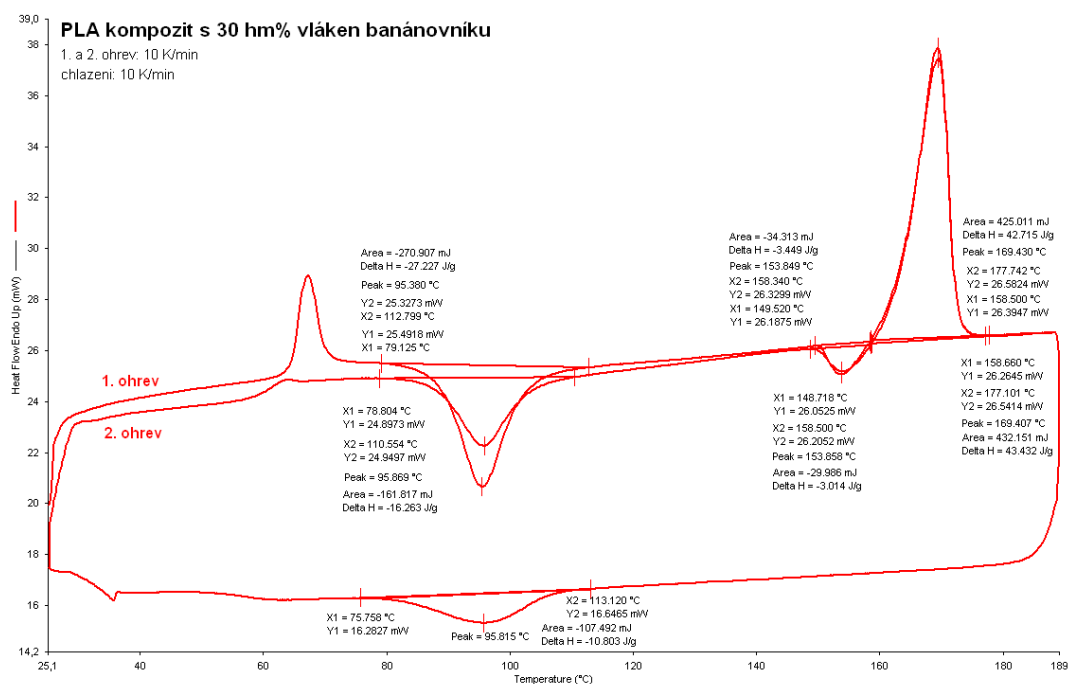


Obr. P17 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % konopných vláken
chlazený rychlostí 5 °C/min

Příloha 2: DSC termogramy PLA kompozitů s 30 hm. % banánových a konopných vláken v závislosti na rychlosti chlazení

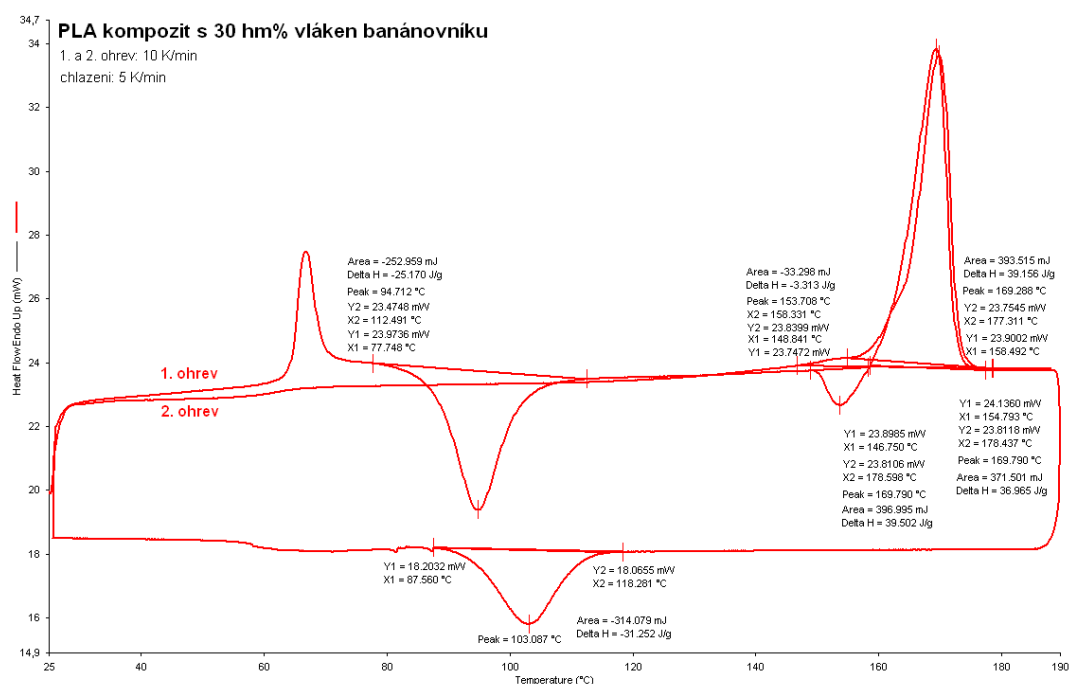


Obr. P18 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % konopných vláken
chlazený rychlostí 3 °C/min

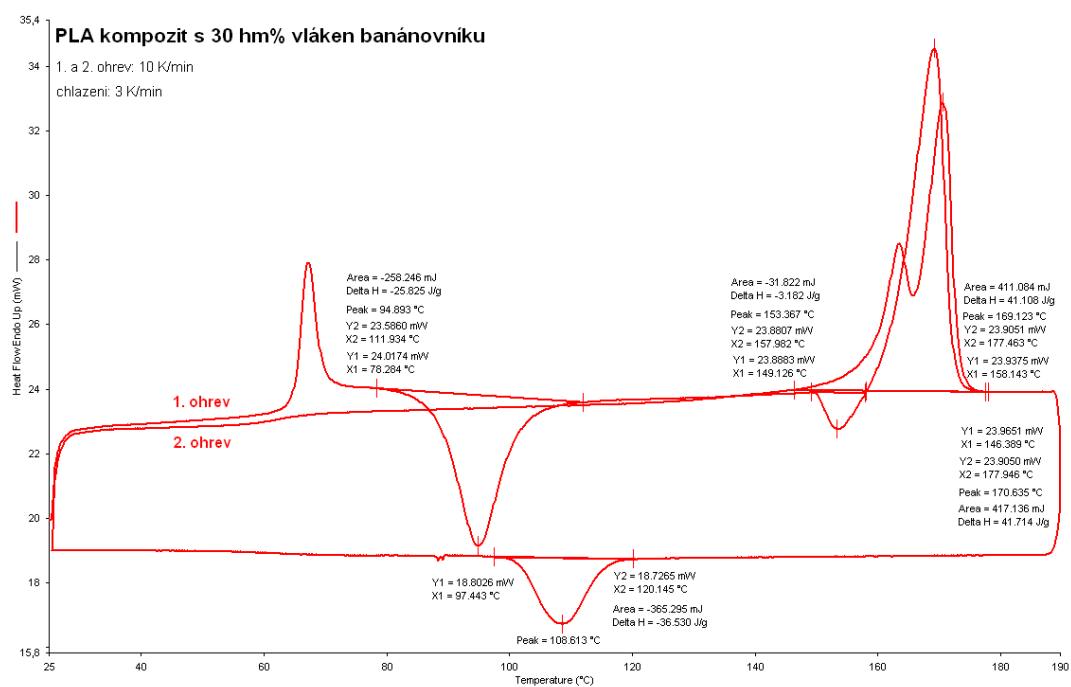


Obr. P19 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % banánových vláken
chlazený rychlostí 10 °C/min

Příloha 2: DSC termogramy PLA kompozitů s 30 hm. % banánových a konopných vláken v závislosti na rychlosti chlazení



Obr. P20 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % banánových vláken
chlazený rychlostí 5 °C/min



Obr. P21 DSC termogram PLA kompozitu s 30 hm. % banánových vláken
chlazený rychlostí 3 °C/min

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 24. 5. 2013

Podpis

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

Date: 24. 5. 2013

Signature